

SEKINE, Chizuo et al.
Feb. 6, 2001
BSRB, LLP
(703) 205-8000
3449-106P
1 of 3

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-033782

出 願 人

Applicant(s):

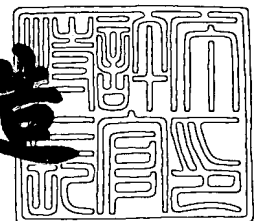
住友化学工業株式会社

JCS28 U.S. PTO
10/067871
02/08/02

2001年 9月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082460

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01-123

【提出日】 平成13年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関根 千津

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 藤沢 幸一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 石飛 昌光

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081514

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100082692

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 蔵合 正博

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007010

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012809

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 1 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「電子デバイス基盤技術開発事業（縮小 X 線露光プロセス技術とアクティブ反射構造形成）」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物、それを含む液晶組成物及びそれを用いた液晶素子

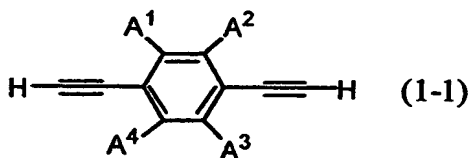
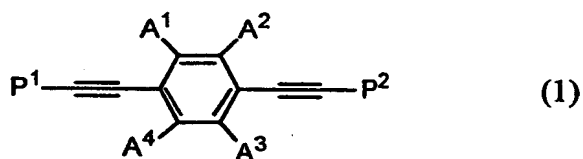
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式(1)で示される化合物であり、分子軌道法計算により得られる、式(1-1)～(1-3)で示される式(1)における各部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が下記条件を満たし、かつ同様の方法で算出した式(1)で表される分子の分極率異方性 $\Delta \alpha$ が500(原子単位)以上であることを特徴とする骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物。

$$\Delta E = E_{1-1} - (E_{1-2} + E_{1-3}) / 2 \geq 0.3 \text{ 電子ボルト}$$

(ただし、 E_{1-1} 、 E_{1-2} 及び E_{1-3} は、各々式(1-1)、(1-2)及び(1-3)で示される式(1)における各部分の分子軌道法で計算したHOMOのエネルギー値を示す。)

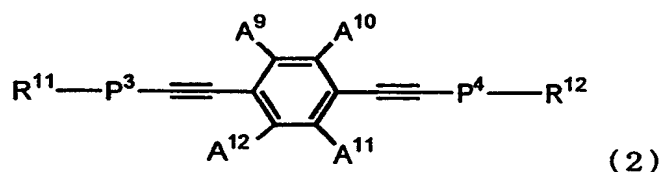
【化 1】



(式中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^1 及び P^2 は上記HOMOエネルギーと分極率の条件を満たしていれば特に化学構造は限定されない。)

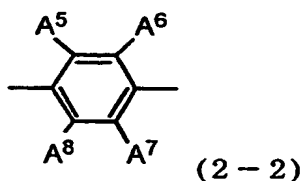
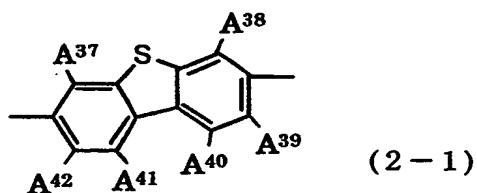
【請求項2】 式(2)で示される、骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物。

【化2】



(式(2)中、 $A^9 \sim A^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^3 及び P^4 は、式(2-1)又は(2-2)を示し、少なくとも一方は式(2-1)を示す(但し、式(2-1)中の $A^{37} \sim A^{42}$ 及び式(2-2)中の $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。)。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{23}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{23}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{24}-(O)_q$ 基を示す(但し、 R^{23} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{24} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のアルケニル基又はアルキニル基を示す。 q は0又は1を示す。))

【化 3】

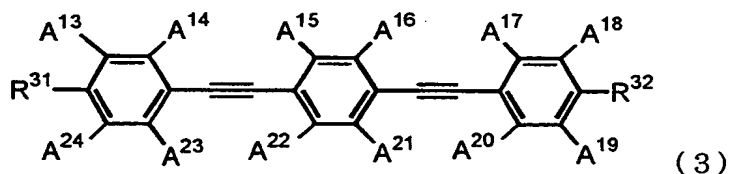


【請求項 3】 請求項 1 記載の式(1)で示される化合物の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする液晶組成物。

【請求項 4】 請求項 2 記載の式(2)で示される化合物の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする液晶組成物。

【請求項 5】 式(3)～(5)で表される化合物の少なくとも 1 種を更に含むことを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の液晶組成物。

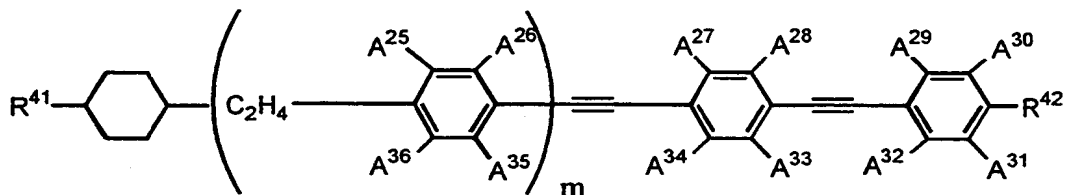
【化 4】



(式(3)中 $A^{13} \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアルコキシ基を示し、少なくとも 1 つはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアルコキシ基である。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{33}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{33}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{34}-(O)_q$ 基を示す(但し、 R^{33} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示し、 R^{34} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素

数 1 ~ 1 2 のアルキル基を示す。 q^{31} は 0 又は 1 を示す。)

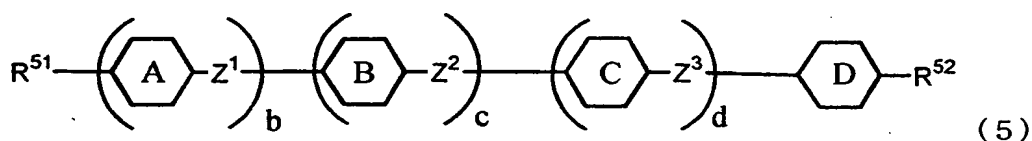
【化 5】



(4)

(式(4)中 $A^{25} \sim A^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基を示す。 m は 0 又は 1 である。 R^{41} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基を示す。 R^{42} は、 R^{41} 、フッ素原子、シアノ基、 $4-R^{43}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{43}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{44}-(O)q^{41}$ 基を示す(但し、 R^{43} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基を示し、 R^{44} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基を示す。 q^{41} は 0 又は 1 を示す。)

【化 6】



(5)

(式(5)中、環 A、環 B、環 C 及び環 D は、それぞれ独立に、1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、4, 1-シクロヘキセニレン、2, 5-シクロヘキセニレン、5, 2-シクロヘキセニレン、3, 6-シクロヘキセニレン、6, 3-シクロヘキセニレン、2, 5-ピリミジンジイル、5, 2-ピリミジンジイル、2, 5-ピリジンジイル、5, 2-ピリジンジイル、2, 5-ジオキサジイル、もしくは 5, 2-ジオキサジイルを示し、環 A、環 B、環 C 及び環 D 上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよ

い。R⁵¹及びR⁵²は、水素原子、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12のアルケニルオキシ基、炭素数3～12のアルキニルオキシ基、炭素数2～16のアルコキシアルキル基、もしくは炭素数3～16のアルコキシアルケニル基を示す。これらのアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基中の少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、イオウ原子、ケイ素原子で置換されてもよく、直鎖又は分岐のどちらでもよい。Z¹、Z²及びZ³は、それぞれ独立に、-COO-、-OCO-、-OCH₂-、-CH₂O-、炭素数1～5のアルキレン基、炭素数2～5のアルケニレン基、炭素数2～5のアルキニレン基もしくは単結合を示し、b、c及びdは、それぞれ独立に0又は1であり、かつb+c+d≥1を満たす。)

【請求項6】 請求項3～5のいずれか1項記載の液晶組成物を一対の電極基板間に挟持してなることを特徴とする液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶表示素子の構成材料あるいは液晶組成物の配合成分等として有用であり、骨格にフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルコキシ基等を有するフェニルアセチレン構造を有する新規な化合物、それを含む液晶組成物及びそれを用いた液晶素子に関する。

【0002】

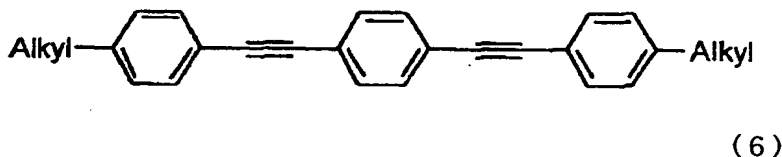
【従来の技術】

近年、液晶表示素子の高性能化は、情報化社会の進展に伴い不可欠となっている。液晶組成物としては、より高速化、あるいは高性能化等の物性を達成するために、屈折率異方性の大きい材料の配合が必要とされている。屈折率異方性が比較的大きい液晶としてトラン化合物が知られている[Mol.Cryst.Liq.Cryst.,第23巻、第233頁(1973)]が、屈折率異方性は約0.2と

満足できるほどの大きさではなかった。また、下記式で表される化合物(6)及び(7)が開発されている(特開平2-83340号公報、特開平9-216841号公報)。

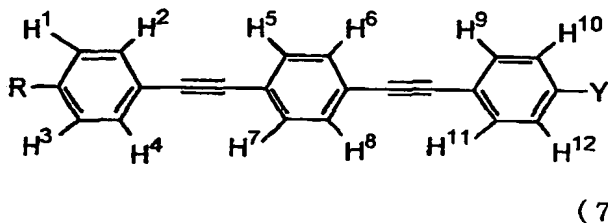
【0003】

【化7】



(式中、Alkylは、アルキル基を表す。)

【化8】



(式中、Rはアルキル基を示し、YはR、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はシアノ基を示し、H¹~H¹²は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す(但し、H¹~H¹²の少なくとも1つはフッ素原子又は塩素原子である)。)

【0004】

これらの化合物は、トラン系化合物よりさらに大きい屈折率異方性を示すが、0.4程度であり、さらに化合物(7)のように相溶性改善のためにフッ素原子等のハロゲン原子置換を行った場合は0.3程度とさらに屈折率異方性が低いものとなっている。

そこで、更に高い屈折率異方性を有する液晶性化合物の開発が求められているが、一方で屈折率異方性を大きくするためパイ電子共役系を長くすると、化合物の紫外、可視域の吸収スペクトルが長波長側にシフトし、場合によっては化合物が着色するという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大きい屈折率異方性を有し、他の液晶と混合し易く、かつ光に対する安定性がより有利で、紫外域の吸収波長が実用上問題ない程度に短い、骨格にフェニルアセチレン構造を有する新規な化合物、それを用いた液晶組成物及びこれを用いた、光シャッターや表示素子等に使用できる液晶素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ある種のフェニルアセチレン化合物が十分大きな屈折率異方性を有し、かつ紫外域の吸収スペクトルの波長が実用上問題ない程度に短いことを見出し、本発明を完成するに至った。

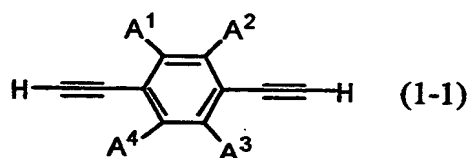
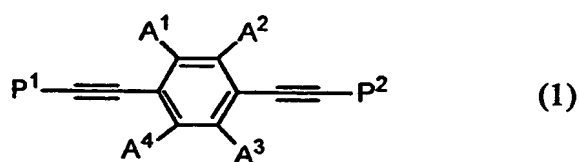
即ち、本発明によれば、式(1)で示される化合物であり、分子軌道法計算により得られる、式(1-1)～(1-3)で示される式(1)における各部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が下記条件を満たし、かつ同様の方法で算出した式(1)で表される分子の分極率異方性 $\Delta\alpha$ が500(原子単位)以上であることを特徴とする骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物が提供される。

$$\Delta E = E_{1-1} - (E_{1-2} + E_{1-3}) / 2 \geq 0.3 \text{ 電子ボルト}$$

(ただし、 E_{1-1} 、 E_{1-2} 及び E_{1-3} は、各々式(1-1)、(1-2)及び(1-3)で示される式(1)における各部分の分子軌道法で計算したHOMOのエネルギー値を示す。)

【0007】

【化 9】

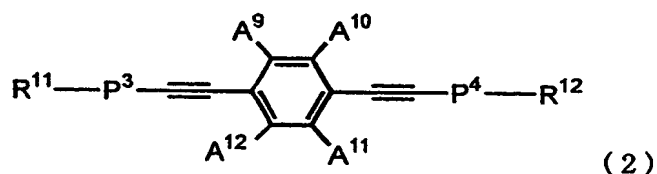


(式中、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^1 及び P^2 は上記HOMOエネルギーと分極率の条件を満たしていれば特に化学構造は限定されない。)

また本発明によれば、式(2)で示される、骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物が提供される。

【0008】

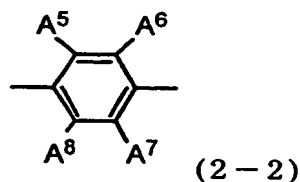
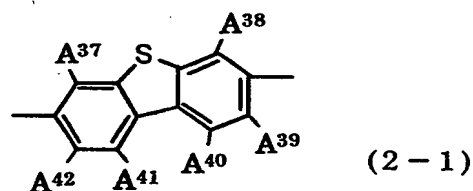
【化 10】



(式(2)中、 $\text{A}^9 \sim \text{A}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^3 及び P^4 は、式(2-1)又は(2-2)を示し、少なくとも一方は式(2-1)を示す(但し、式(2-1)中の $\text{A}^{37} \sim \text{A}^{42}$ 及び式(2-2)中の $\text{A}^5 \sim \text{A}^8$ は、それぞれ

独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアルコキシ基を表す。)。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{23}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{23}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{24}-(O)_q$ 基を示す(但し、 R^{23} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示し、 R^{24} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 3 ～ 12 のアルケニル基又はアルキニル基を示す。 q は 0 又は 1 を示す。)

【化 1 1】



【0 0 0 9】

更に本発明によれば、上記式(1)で示される化合物又は式(2)で示される化合物の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする液晶組成物が提供される。

更にまた本発明によれば、上記液晶組成物を一対の電極基板間に挟持してなることを特徴とする液晶素子が提供される。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物は、上記式(1)又は(2)で示される化合物である。式(1)における $A^1 \sim A^4$ 又は式(2)における $A^9 \sim A^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていても

よい、炭素数 1～10 のアルキル基又はアルコキシ基を示す。また、 $A^1 \sim A^4$ 及び $A^9 \sim A^{12}$ の少なくとも 1 つはフッ素原子で置換されていてもよい、アルキル基又はアルコキシ基であることが望ましい。

上記式(1)中の P^1 及び P^2 は上記 HOMO エネルギーと分極率の条件を満たしていれば特に化学構造は限定されず、後述する具体例の化合物における P^1 及び P^2 に相当する基の組合せが例示できる。

上記式(2)中、 P^3 及び P^4 は、上記式(2-1)又は(2-2)を示し、少なくとも一方は式(2-1)を示す。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{23}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{23}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{24}-(O)_q$ 基を示す。但し、 R^{23} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～12 のアルキル基を示し、 R^{24} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 3～12 のアルケニル基又はアルキニル基を示す。 q は 0 又は 1 を示す。

【0011】

上記式(1)で示される化合物は、分子軌道法計算により得られる、上記式(1-1)～(1-3)で示される式(1)における各部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が 0.3 電子ボルト以上、好ましくは 0.35 電子ボルト以上であり、かつ同様の方法で算出した式(1)で表される分子の分極率異方性 $\Delta \alpha$ が 500 (原子単位)以上、好ましくは 600 (原子単位)以上である。

ここで分子分極率異方性 $\Delta \alpha$ とは、分子長軸に沿った分極率を α_{xx} 、この軸に垂直な軸に沿った分極率を各々 α_{yy} 、 α_{zz} としたとき、下記式より計算される値を示す。

$$\Delta \alpha = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 2$$

分子長軸は、分子長の最も長い方向付近にとることができ、例えば、式(1)の P^1 と結合した炭素炭素三重結合の末端炭素と、 P^2 と結合した炭素炭素三重結合の末端炭素とを結ぶ軸がこれに相当する。

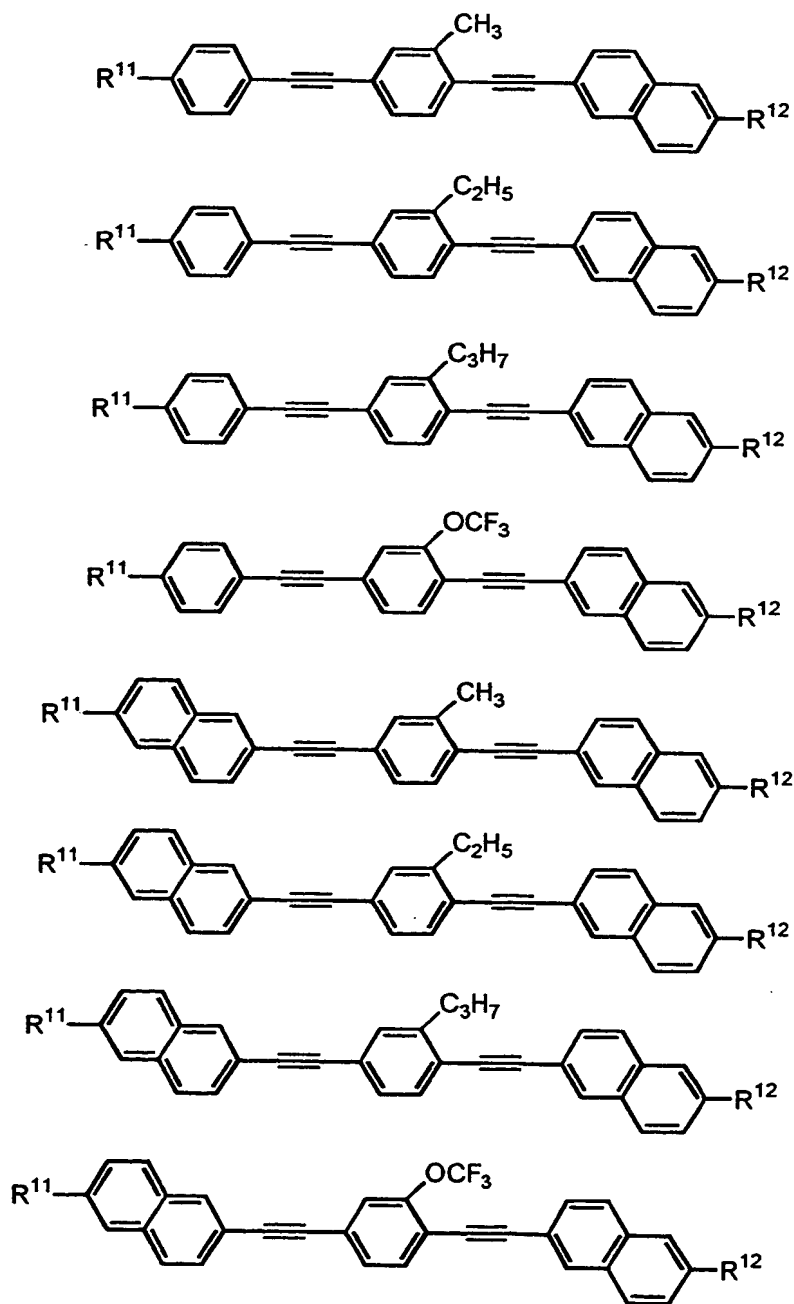
【0012】

式(1)又は式(2)で表される化合物としては、下記に示す構造で示される化合

物等が挙げられる。

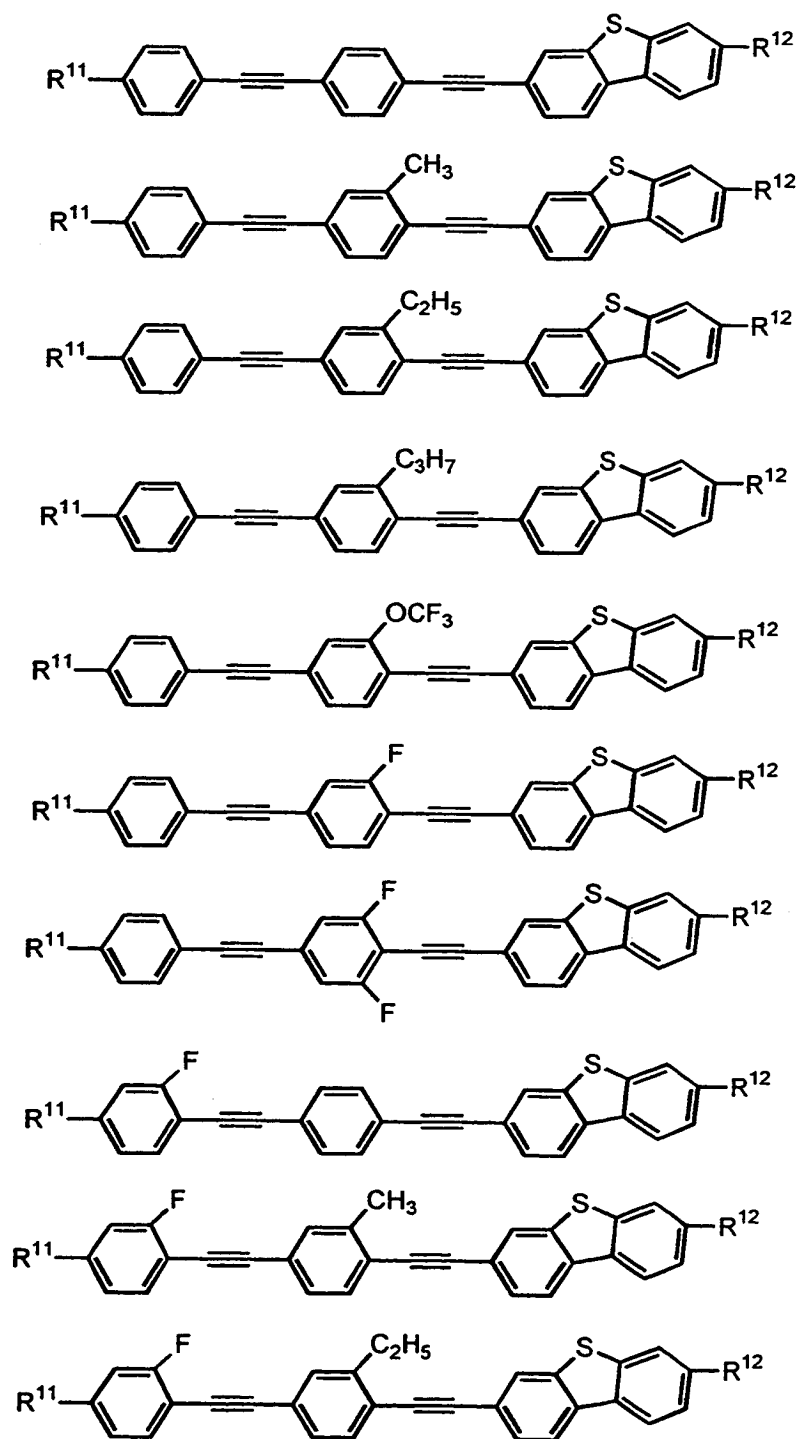
【0013】

【化12】



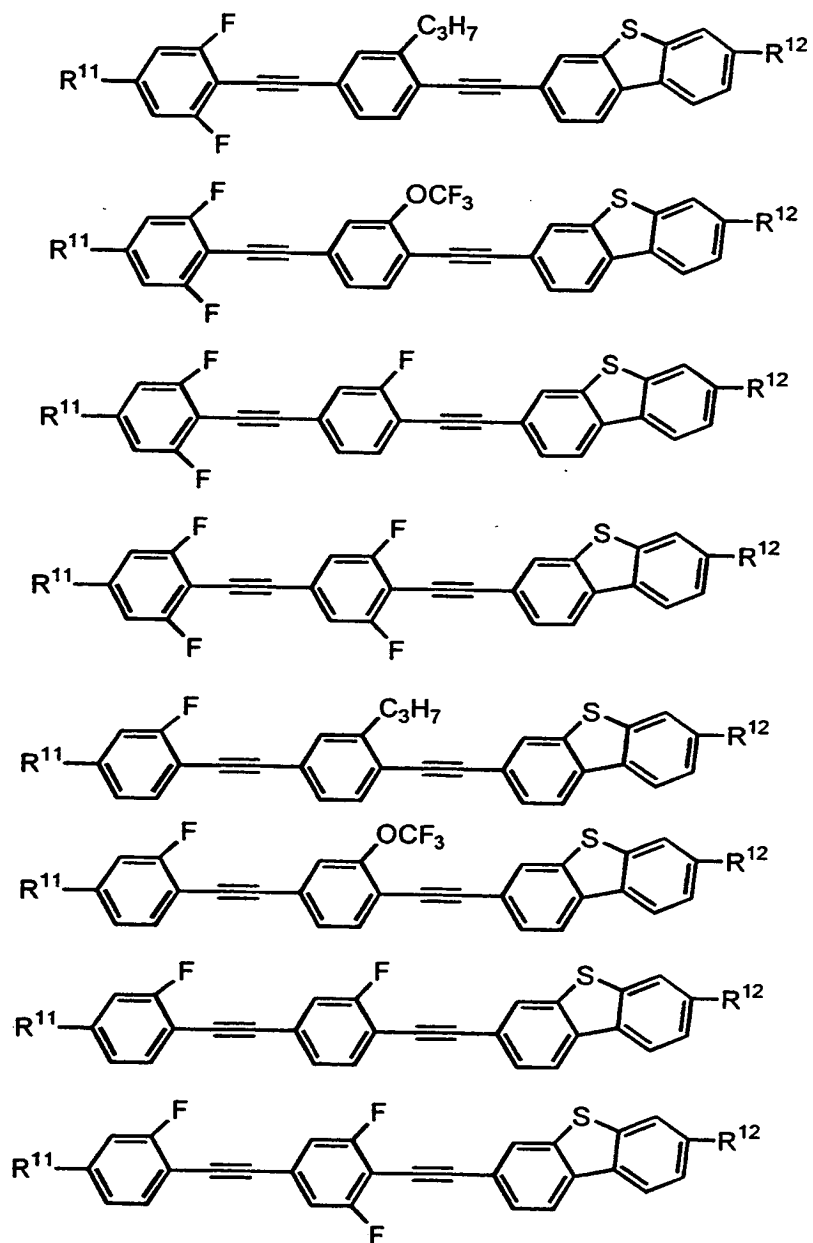
【0014】

【化 13】



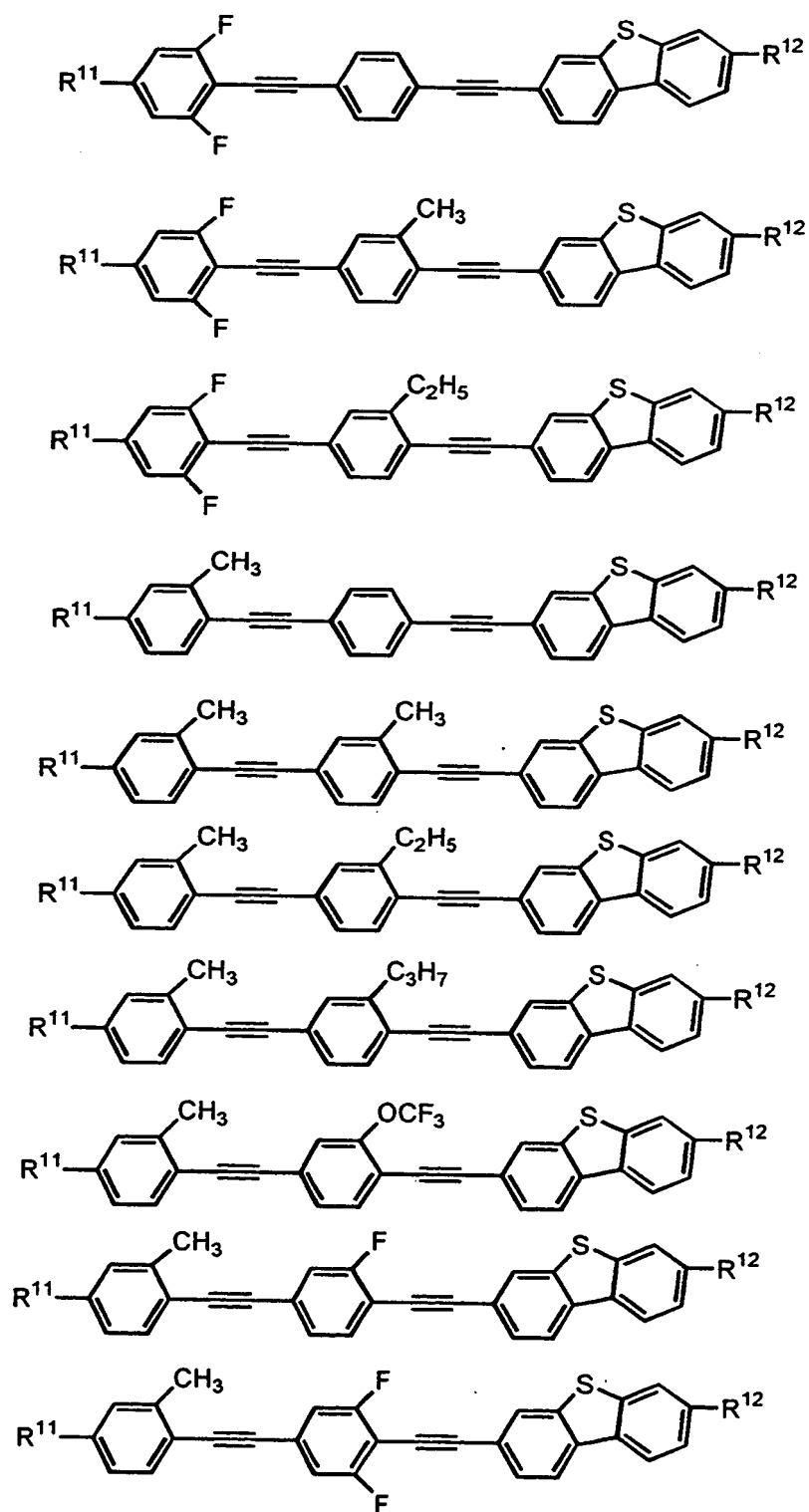
【0015】

【化 14】



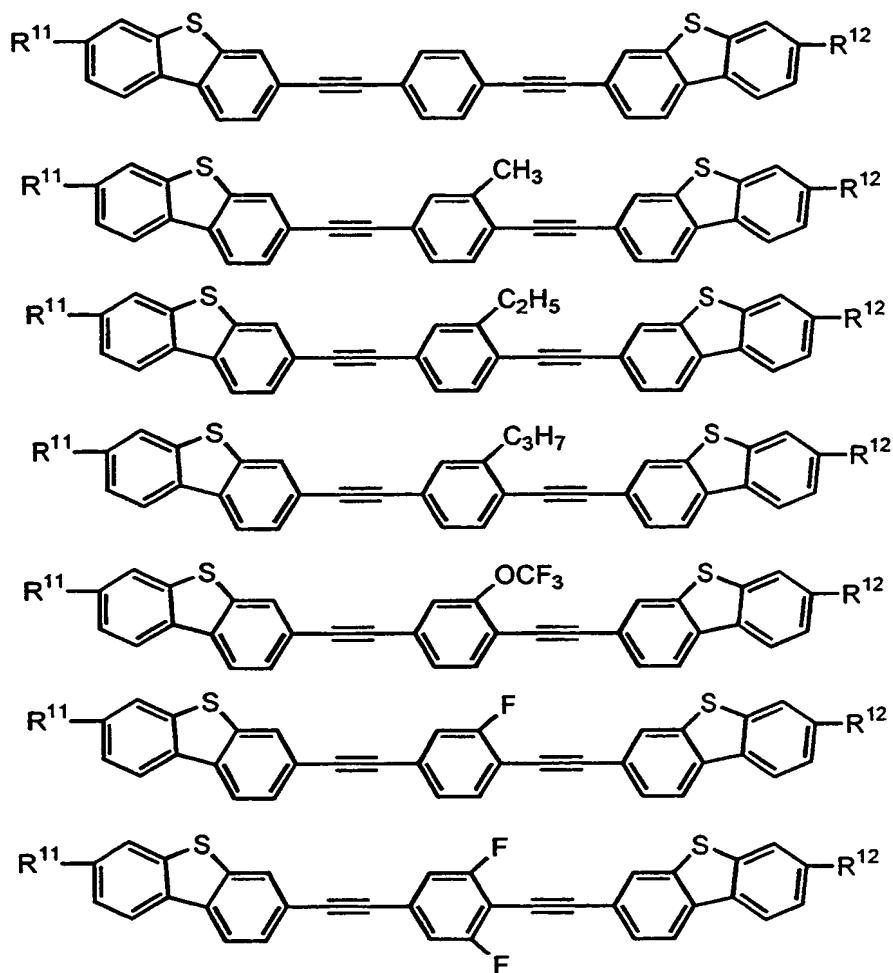
【0016】

【化15】



【0017】

【化16】



【0018】

上記構造式において、 R^{11} 及び R^{12} としては、例えば、水素原子；フッ素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基等)；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等のアルケニル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルケニル基；プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ドデシニル基等のアルキニル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキニル基；メ

トキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシ基(例えば、1～3個のフッ素原子で置換されたメトキシ基、1～5個のフッ素原子で置換されたエトキシ基等)；ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基、ヘプテニルオキシ基、オクテニルオキシ基、ノネニルオキシ基、デセニルオキシ基等のアルケニルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルケニルオキシ基；プロピオニルオキシ基、ブチニルオキシ基、ペンチニルオキシ基、ヘキシニルオキシ基、ヘプチニルオキシ基、オクチニルオキシ基、ノニルオキシ基、デシニルオキシ基、ウンデシニルオキシ基、ドデシニルオキシ基等のアルキニルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキニルオキシ基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチルオキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、ヘプチルオキシメチル基、オクチルオキシメチル基、ノニルオキシメチル基、デシルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチルオキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、ヘプチルオキシエチル基、オクチルオキシエチル基、ノニルオキシエチル基、デシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペンチルオキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、ヘプチルオキシプロピル基、オクチルオキシプロピル基、ノニルオキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、ブトキシブチル基、ペンチルオキシブチル基、ヘキシルオキシブチル基、ヘプチルオキシブチル基、オクチルオキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、プロポキシペンチル基、ブトキシペンチル基、ペンチルオキシペンチル基、ヘキシルオキシペンチル基、ヘプチルオキシペンチル基等のアルコキシアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシアルキル基；2-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルペンチル基等の分枝アルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキル基；2

ーメチルプロピルオキシ基、2ーメチルブチルオキシ基、3ーメチルブチルオキシ基、3ーメチルペンチルオキシ基等の分枝アルキルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキルオキシ基；4ーメチルシクロヘキシル基、4ーエチルシクロヘキシル基、4ープロピルシクロヘキシル基、4ーブチルシクロヘキシル基、4ーペンチルシクロヘキシル基、4ーヘキシルシクロヘキシル基、4ーヘプチルシクロヘキシル基、4ーオクチルシクロヘキシル基、4ーノニルシクロヘキシル基、4ーデシルシクロヘキシル基等の4ーアルキルーシクロアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換された4ーフルオロアルキルーシクロアルキル基；4ープロピルシクロヘキセニル基、4ーペンチルシクロヘキセニル基等の4ーアルキルーシクロアルケニル基及びこれらがフッ素原子で置換された4ーフルオロアルキルーシクロアルケニル基；シアノ基； $-SF_5$ ； $-NCS$ 等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0019】

本発明の式(1)又は(2)で示される化合物は、通常の有機合成的手段を駆使して合成することができる。例えば、3つのアリール基が2つのアセチレン基でつながったフェニルアセチレン構造を有する化合物を合成するには、芳香族ハロゲン類あるいは、芳香族アルコールスルホン酸エステル(トリフルオロメタンスルホン酸エステル等)と、アセチレン末端メチン部分とをパラジウム触媒により塩基存在下の条件でカップリング反応させる、Sonogashira反応(Organocopper Reagents. A Practical Approach; Taylor, R.J.K. Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994; Chapter 10, pp217-236. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions; Diederich, F., Stang, P.J. Eds; Wiley: Weinheim, 1997; Chapter 5, pp203-229.)等を適宜組み合わせて合成できる。

【0020】

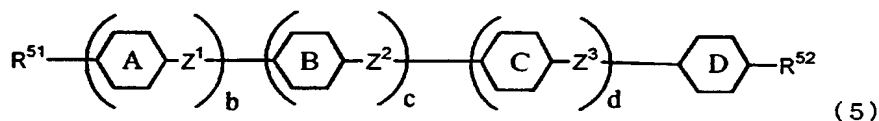
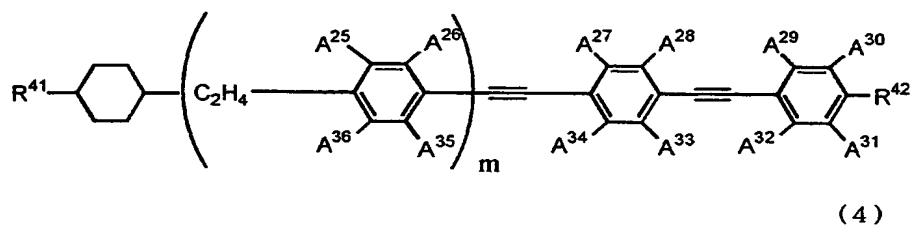
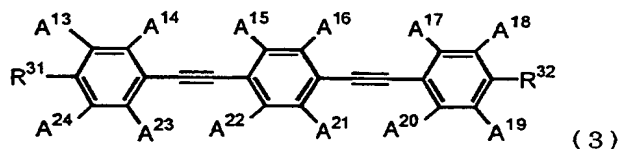
本発明の液晶組成物は、上記式(1)又は(2)で示される化合物の少なくとも1種を配合成分として含有する。混合する他の成分は特に限定されないが、液晶相を示す化合物あるいは組成物が好ましい。

【0021】

上記他の化合物としては、例えば、式(3)～(5)で示される化合物の少なくと

も 1 種等が挙げられる。これらの化合物は、通常の有機合成的手段を駆使して合成することができる。

【化 1 7】



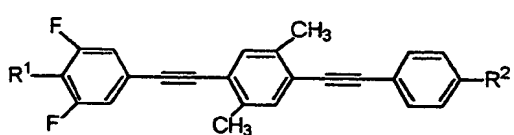
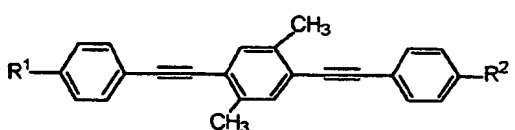
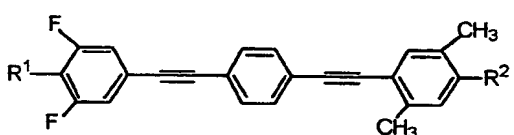
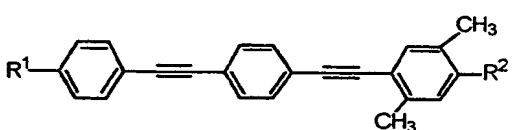
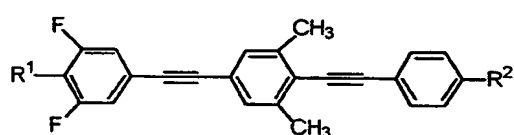
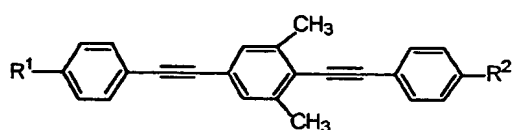
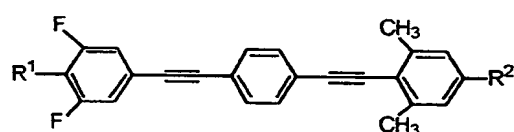
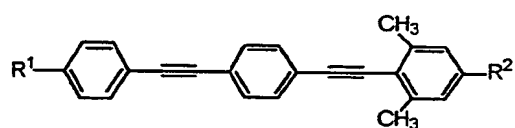
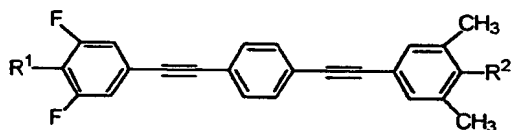
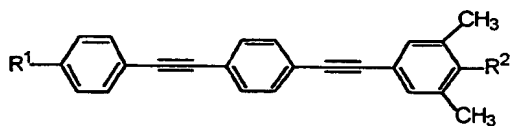
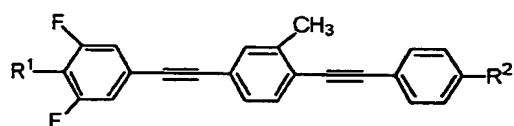
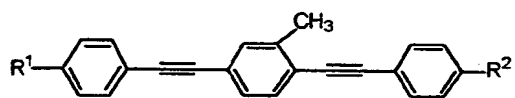
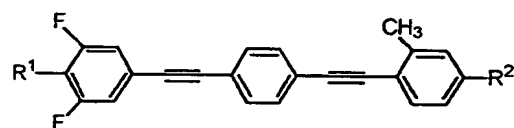
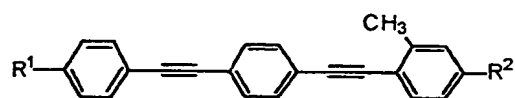
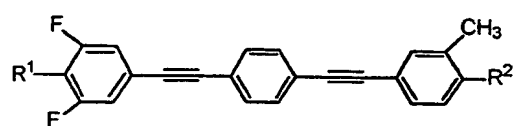
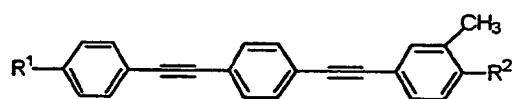
【 0 0 2 2】

式(3)中 $A^{13} \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基又はアルコキシ基を示し、少なくとも 1 つはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基又はアルコキシ基である。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{33}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{33}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{34}-(O)^{q^{31}}$ 基を示す。但し、 R^{33} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 1 2 のアルキル基を示し、 R^{34} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 1 2 のアルキル基を示す。 q^{31} は 0 又は 1 を示す。

上記式(3)で示される化合物としては、例えば、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

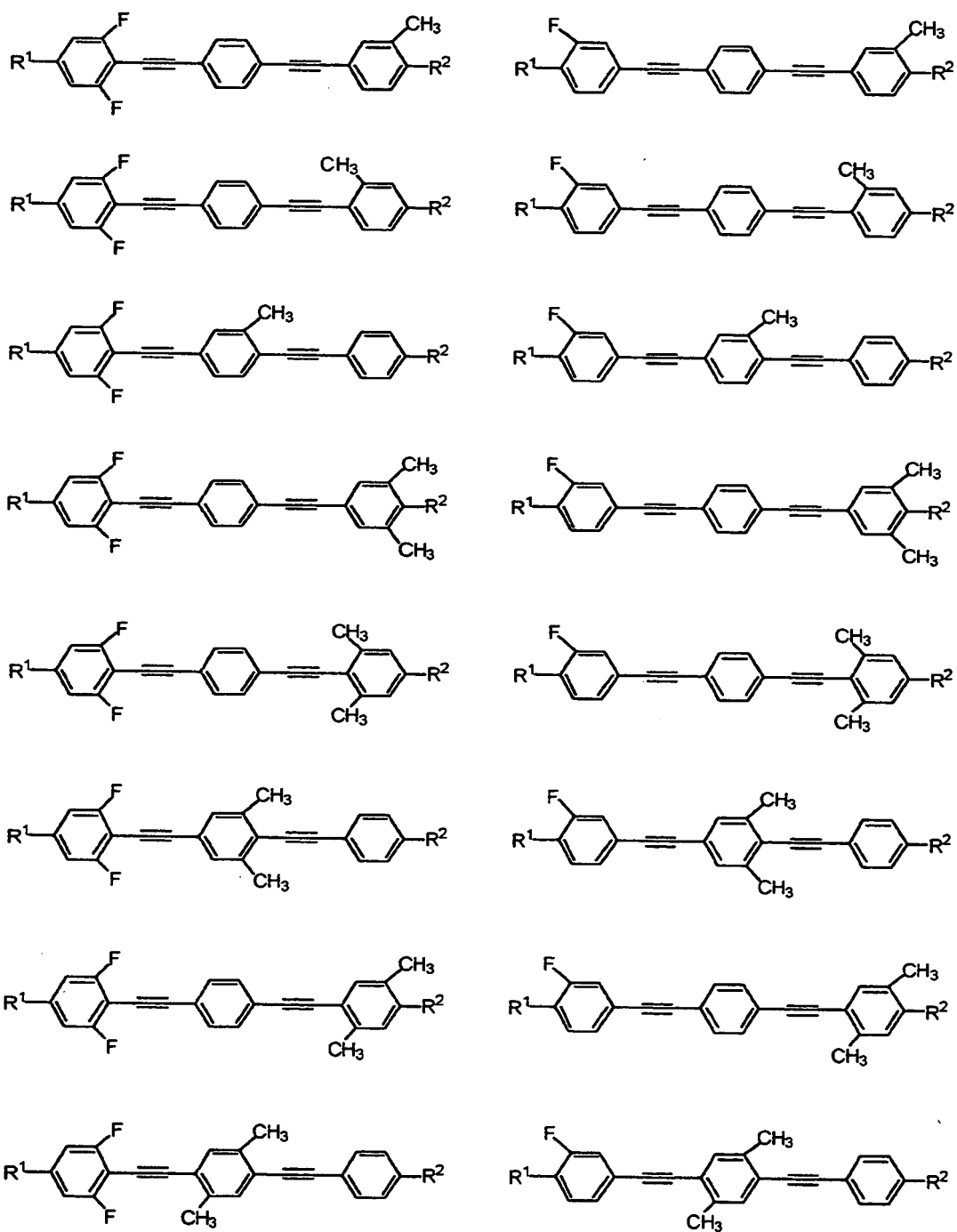
【 0 0 2 3】

【化 1 8】



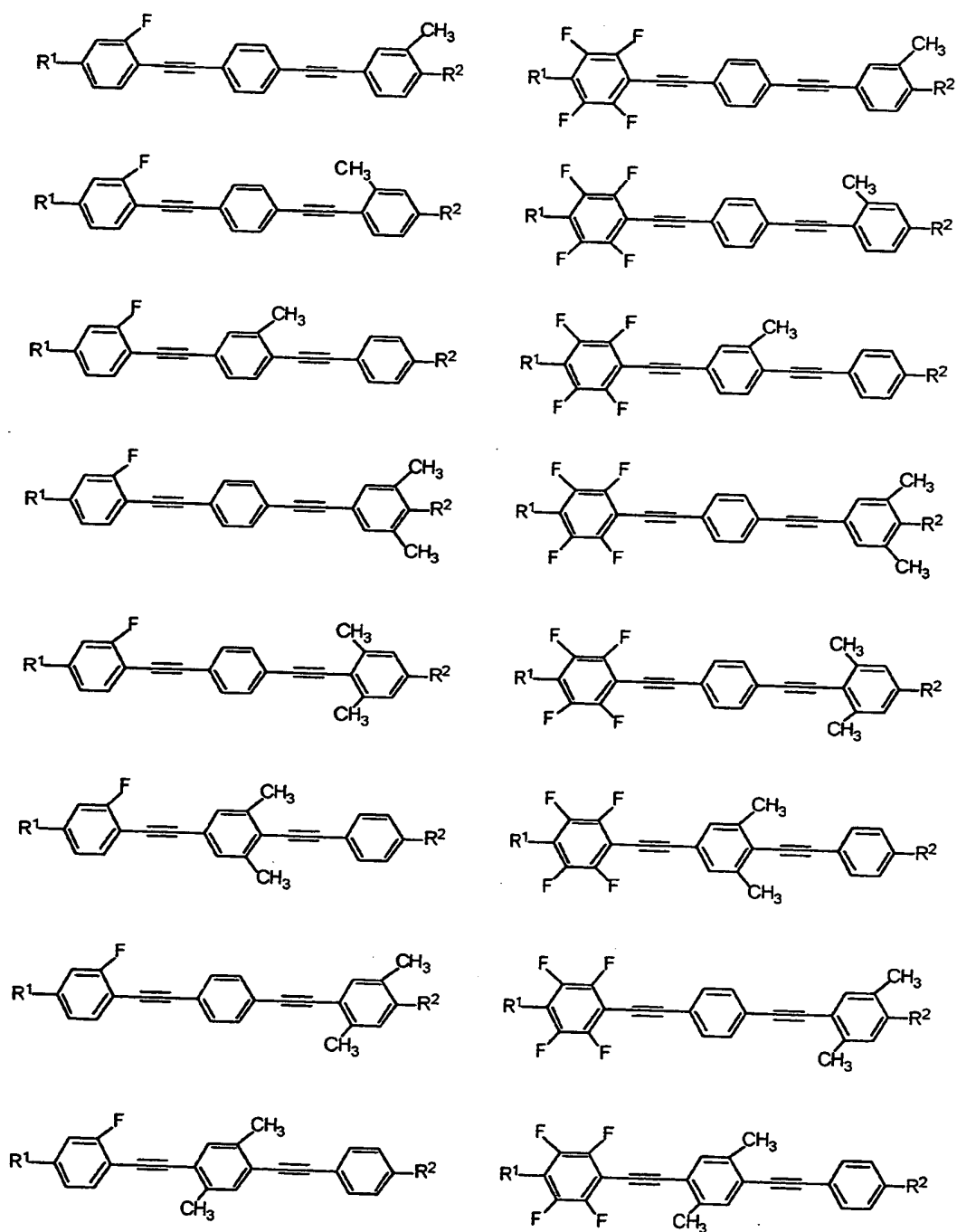
【 0 0 2 4 】

【化 19】



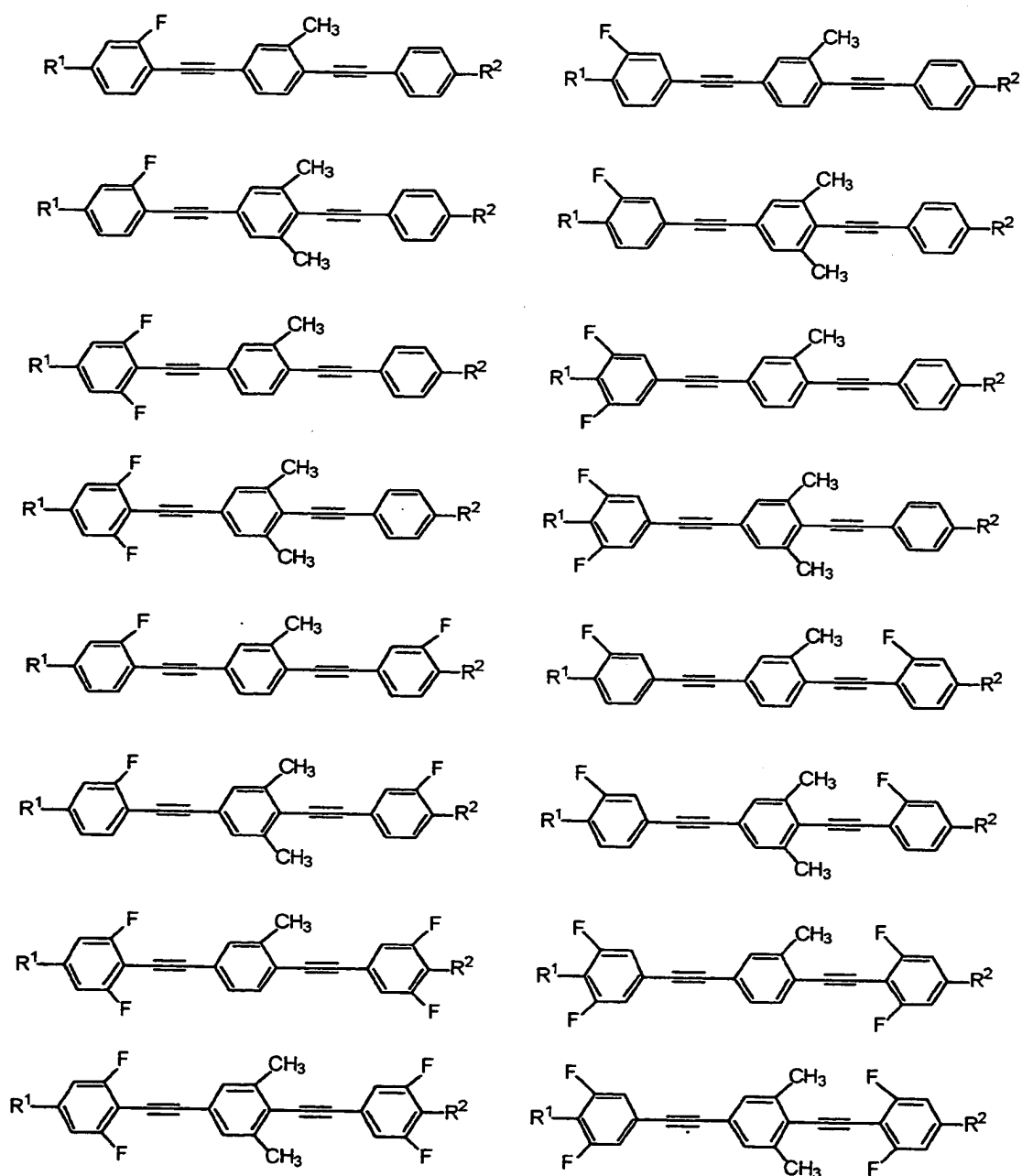
【0025】

【化20】



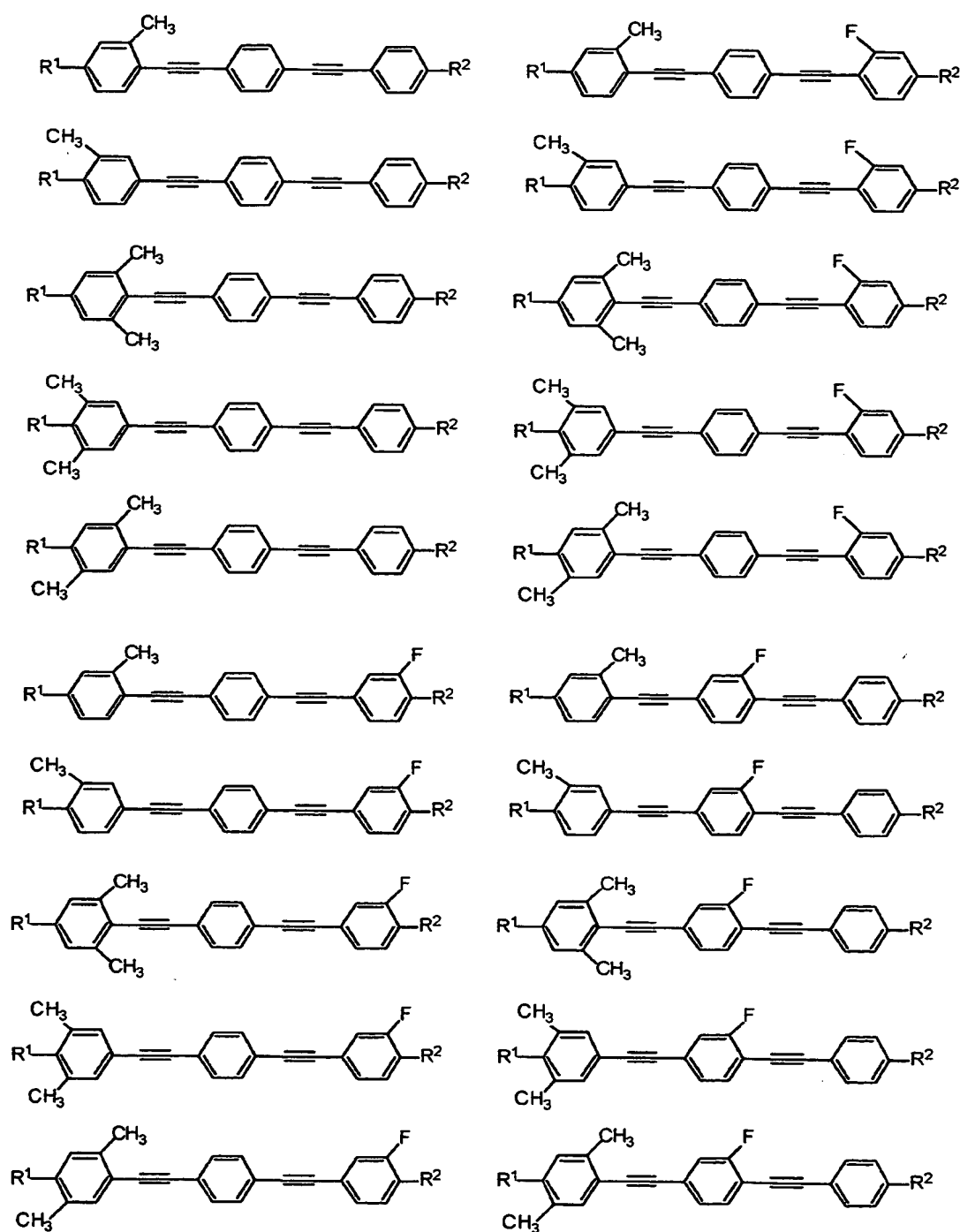
【0026】

【化21】



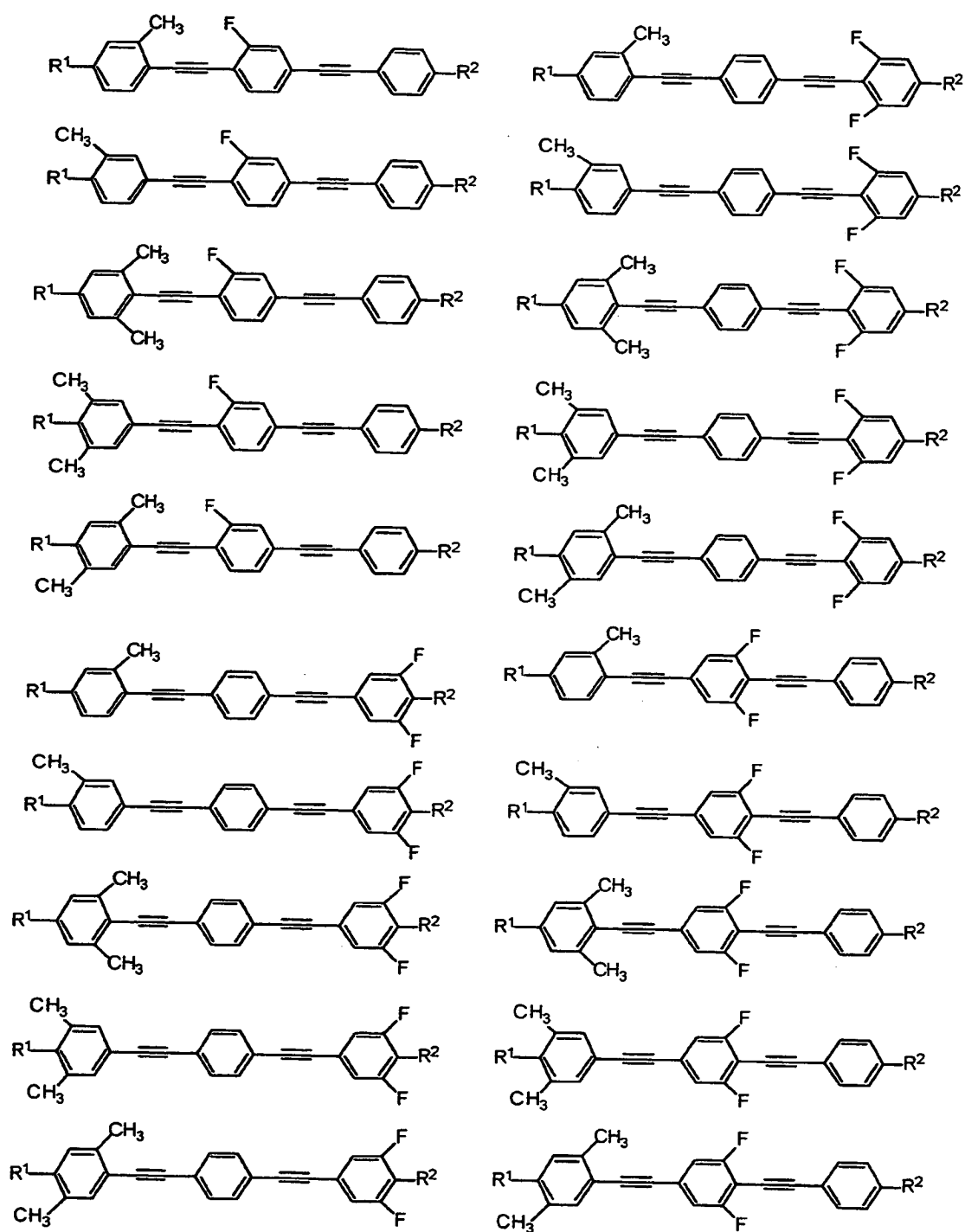
【0027】

【化22】



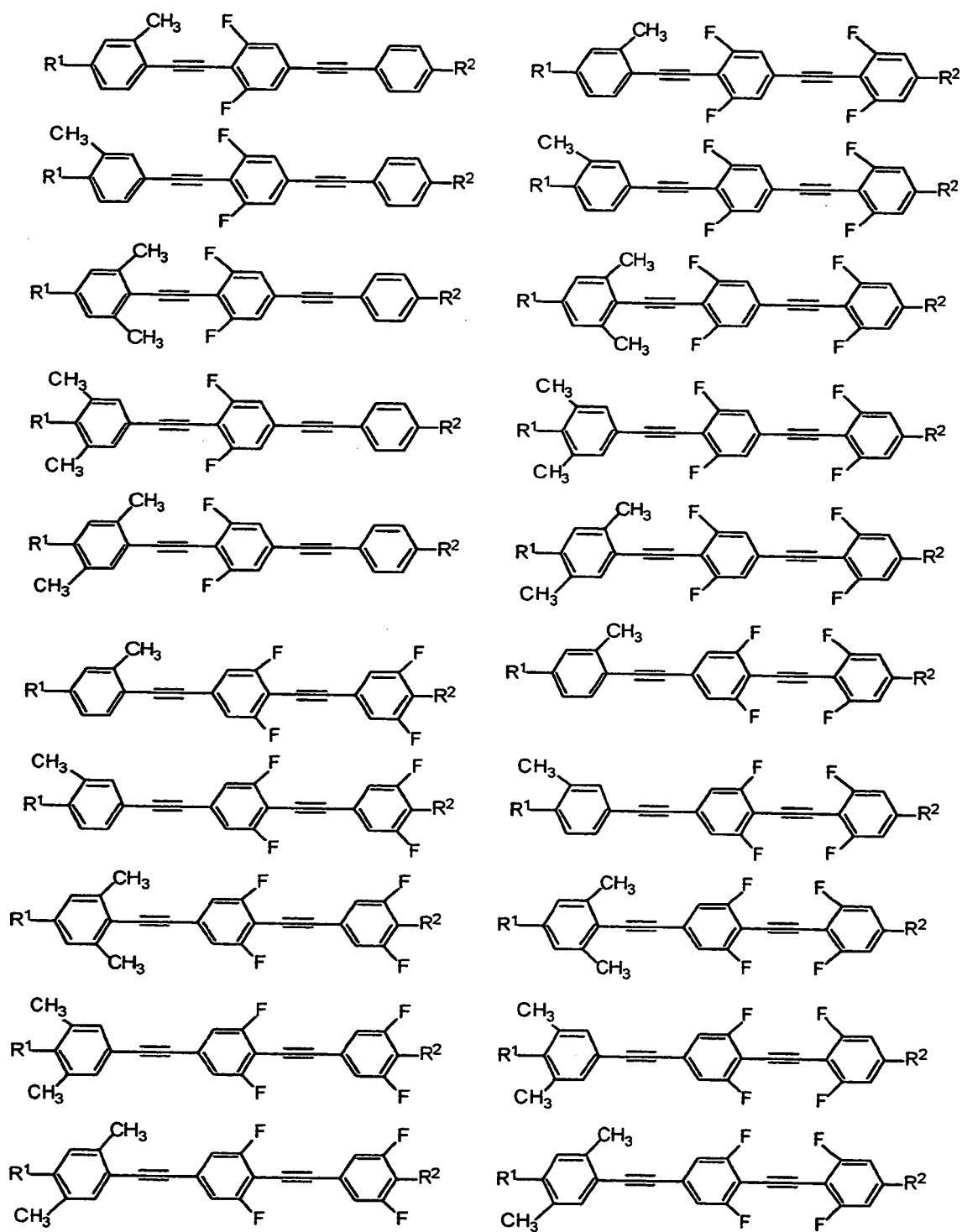
【0028】

【化 23】



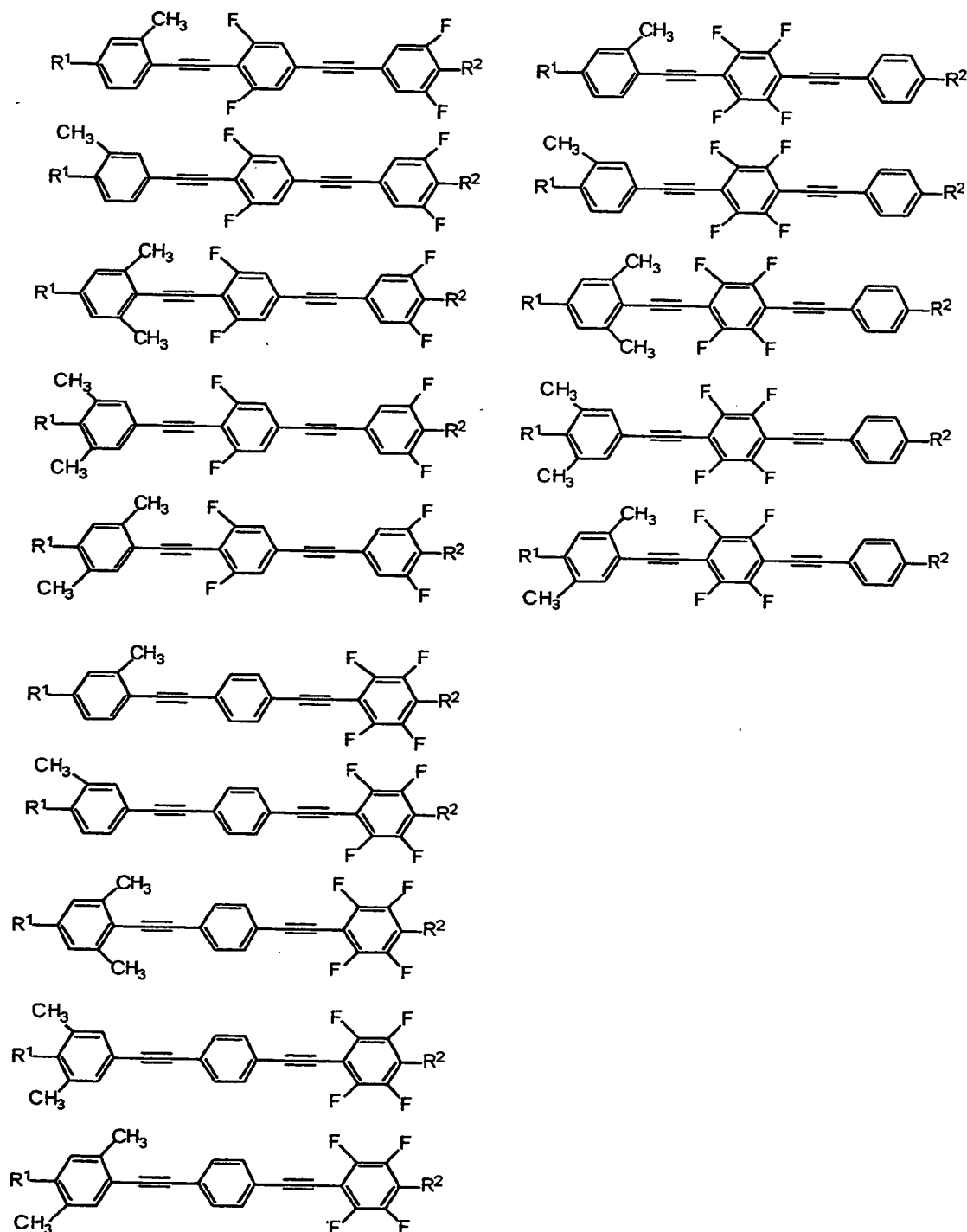
【0029】

【化 24】



【0030】

【化 25】



【0031】

上記構造式において、R¹及びR²は、式(3)中のR³¹及びR³²に対応する基であって、例えば、水素原子；フッ素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブ

チル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基(例えばトリフルオロメチル基); メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシ基(例えば1~3個のフッ素原子で置換されたメトキシ基、1~5個のフッ素原子で置換されたエトキシ基); メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチルオキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、ヘプチルオキシメチル基、オクチルオキシメチル基、ノニルオキシメチル基、デシルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチルオキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、ヘプチルオキシエチル基、オクチルオキシエチル基、ノニルオキシエチル基、デシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペンチルオキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、ヘプチルオキシプロピル基、オクチルオキシプロピル基、ノニルオキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、ブトキシブチル基、ペンチルオキシブチル基、ヘキシルオキシブチル基、ヘプチルオキシブチル基、オクチルオキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、プロポキシペンチル基、ブトキシペンチル基、ペンチルオキシペンチル基、ヘキシルオキシペンチル基、ヘプチルオキシペンチル基等のアルコキシアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシアルキル基; 2-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルペンチル基等の分枝アルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキル基; 2-メチルプロピルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、3-メチルブチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基等の分枝アルキルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキルオキシ基; 4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-プロピルシクロヘキシル基、4-ブチルシクロヘキシル基、4-ペンチルシクロヘキシル基、4

ーヘキシルシクロヘキシル基、4ーヘプチルシクロヘキシル基、4ーオクチルシクロヘキシル基、4ーノニルシクロヘキシル基、4ーデシルシクロヘキシル基等の4ーアルキルーシクロアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換された4ーフルオロアルキルーシクロアルキル基；4ープロピルシクロヘキセニル基、4ーペンチルシクロヘキセニル基等の4ーアルキルーシクロアルケニル基及びこれらがフッ素原子で置換された4ーフルオロアルキルーシクロアルケニル基；シアノ基； $-SF_5$ ； $-NCS$ 等が挙げられる。

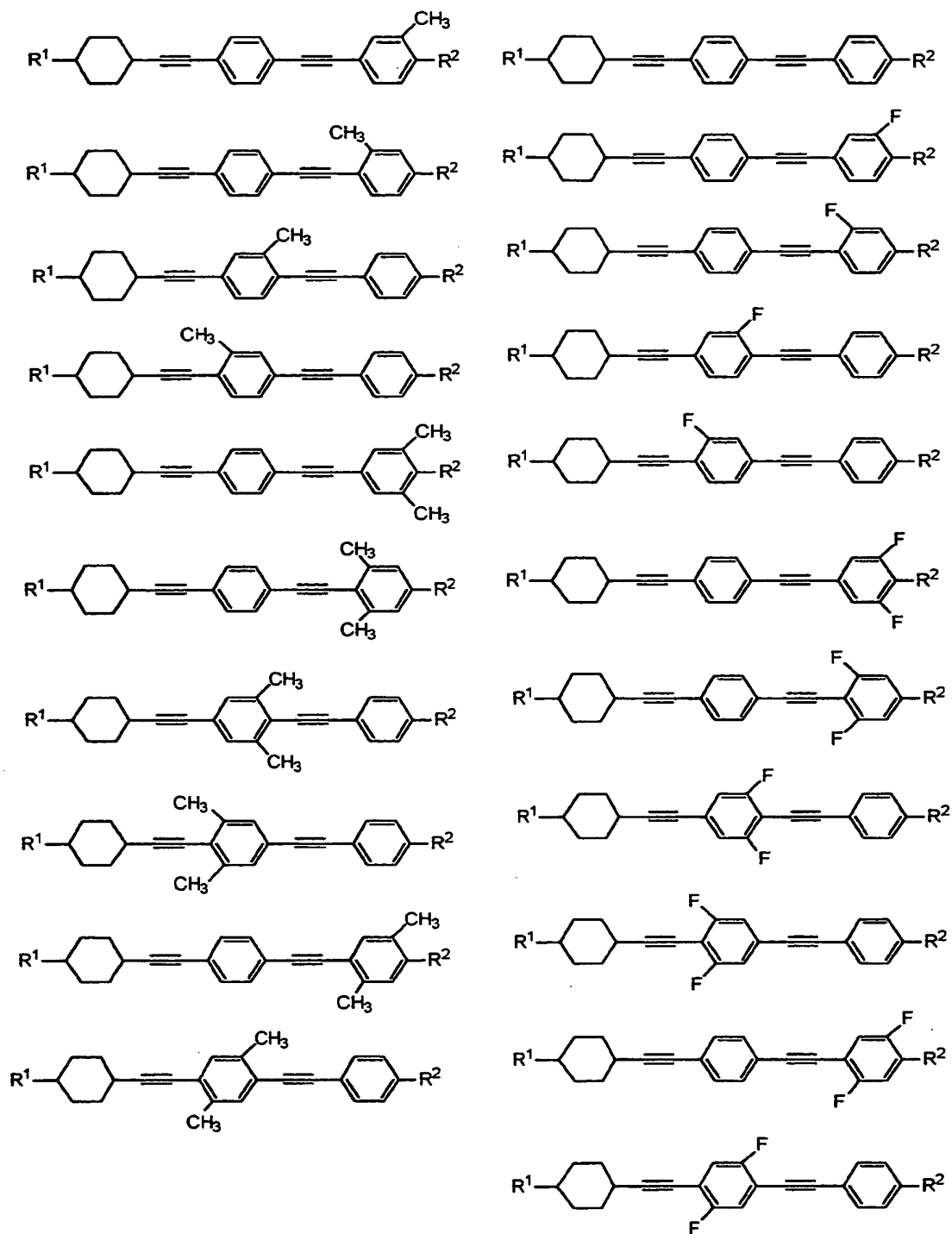
【 0 0 3 2 】

式(4)中 $A^{25} \sim A^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 m は0又は1である。 R^{41} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 R^{42} は、 R^{41} 、フッ素原子、シアノ基、4ー R^{43} ー(シクロアルキル)基、4ー R^{43} ー(シクロアルケニル)基又は R^{44} ー(O) q^{41} 基を示す。但し、 R^{43} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{44} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 q^{41} は0又は1を示す。

式(4)で示される化合物の具体例としては、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

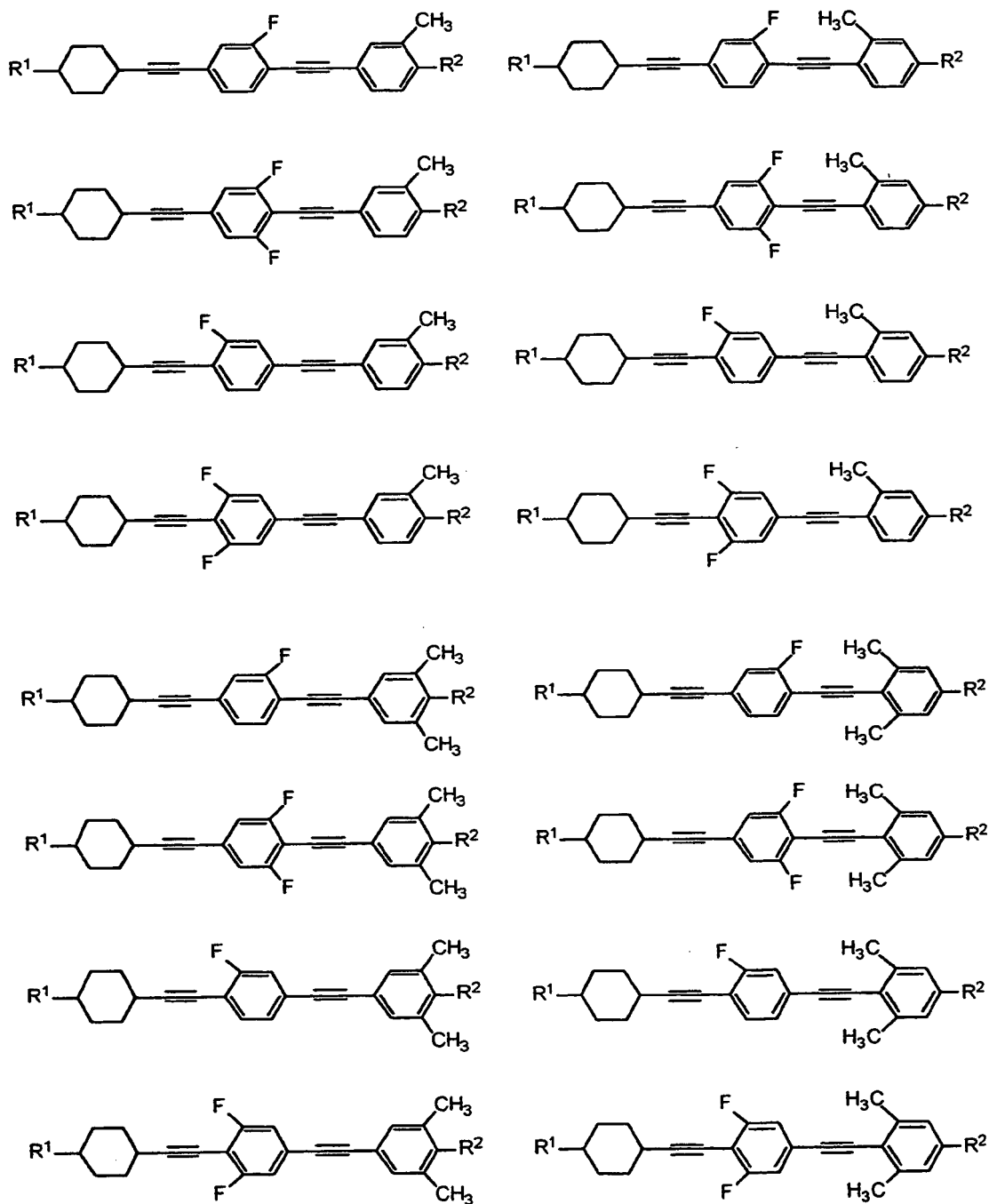
【 0 0 3 3 】

【化 26】



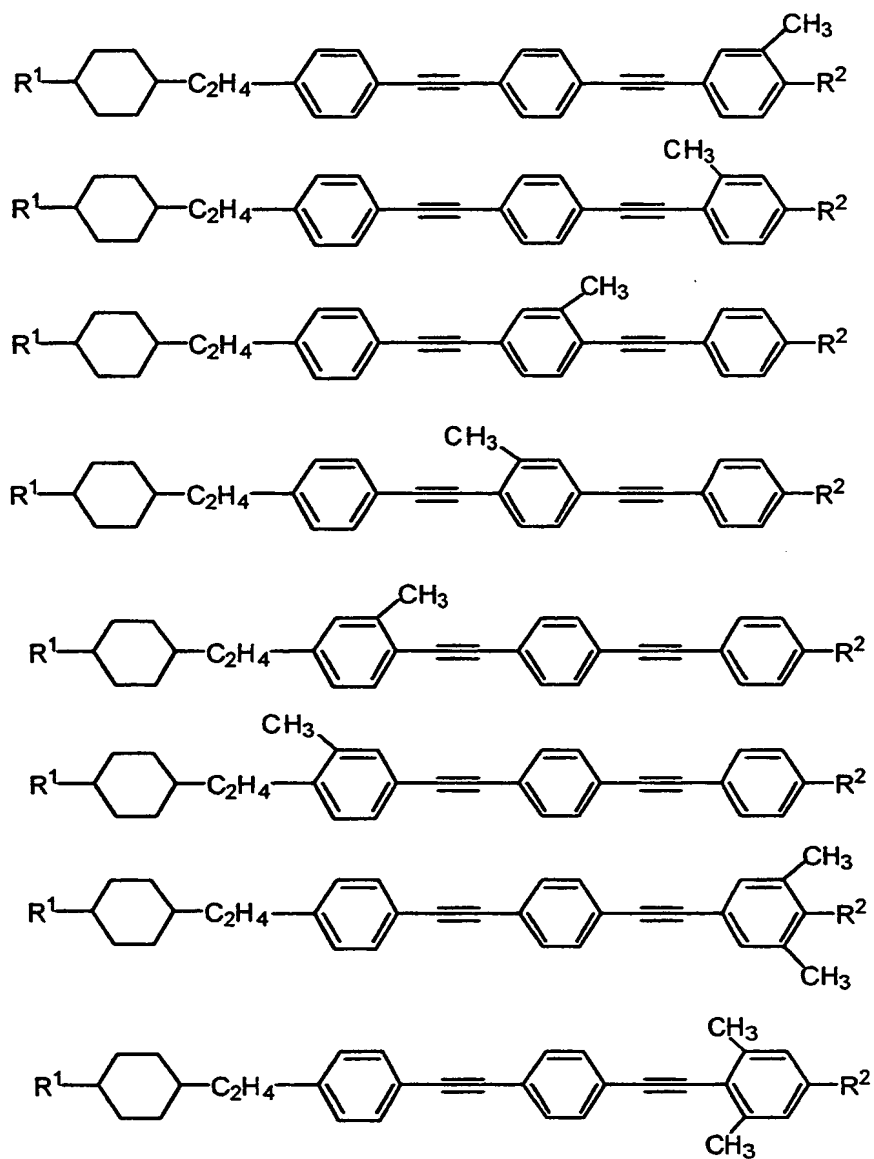
【0034】

【化 27】



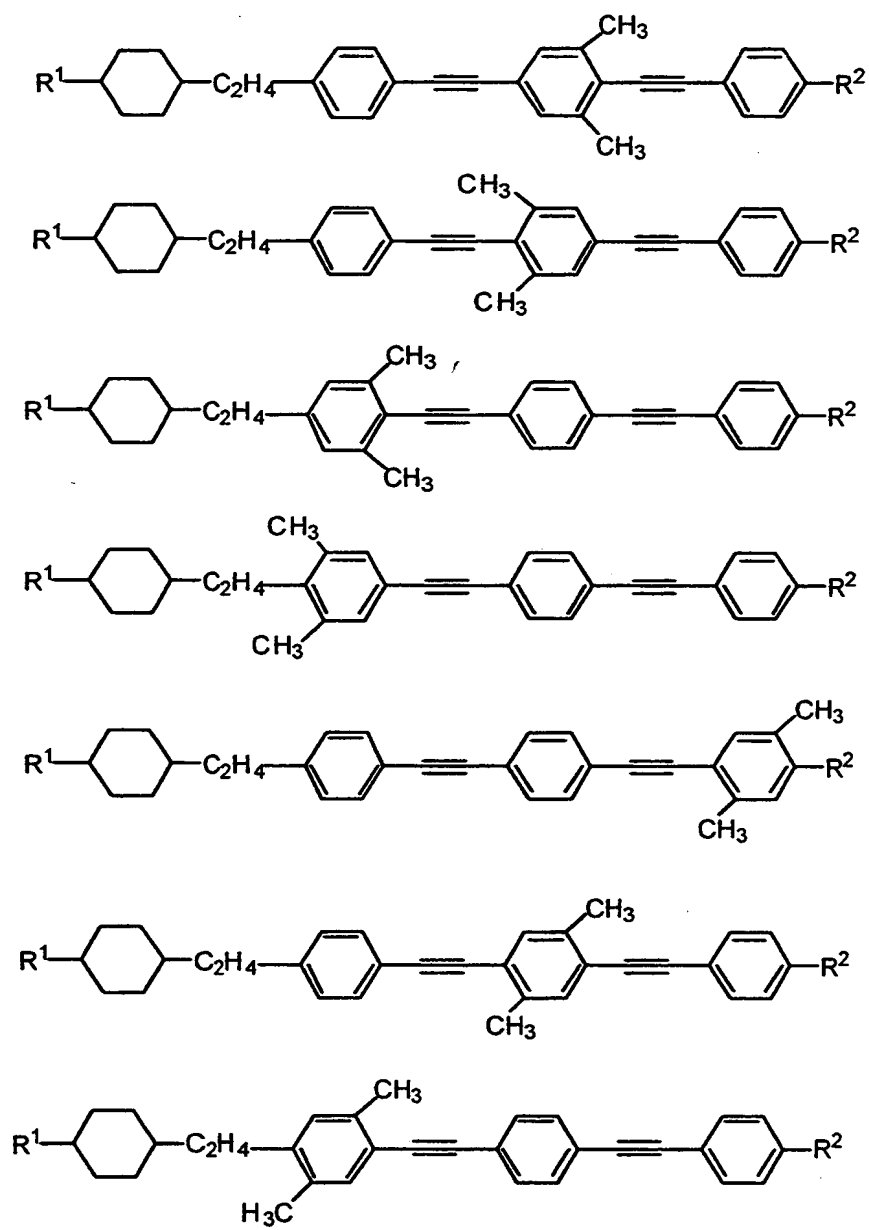
【0035】

【化 28】



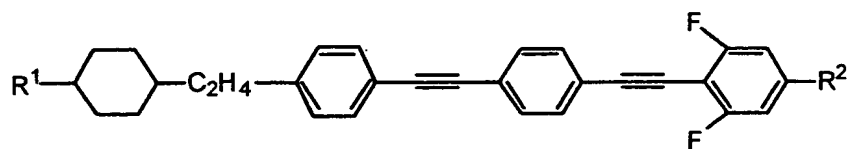
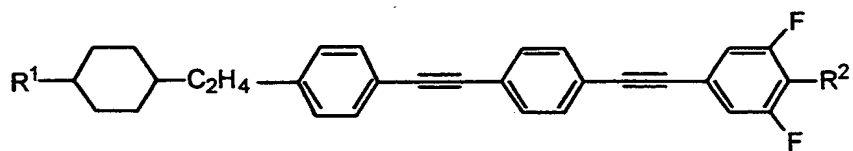
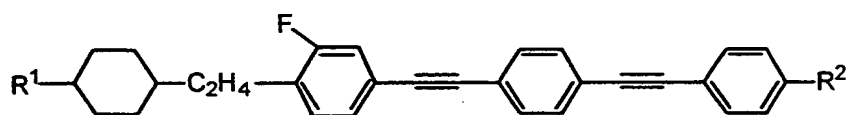
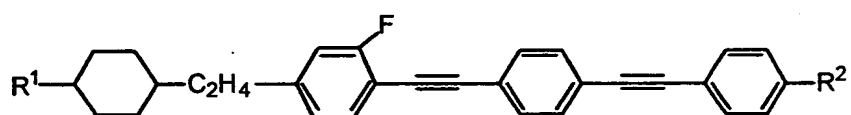
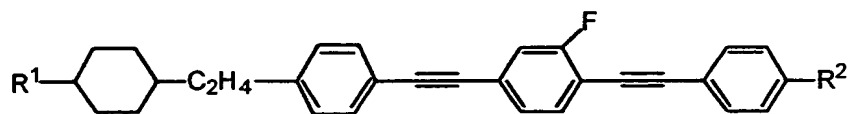
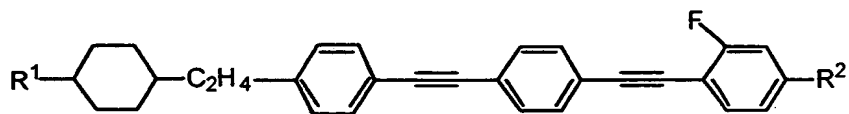
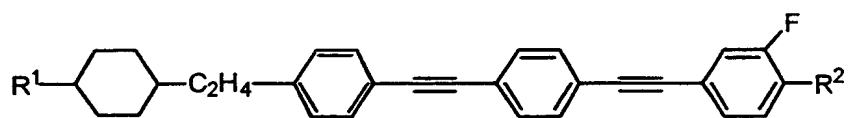
【0036】

【化 29】



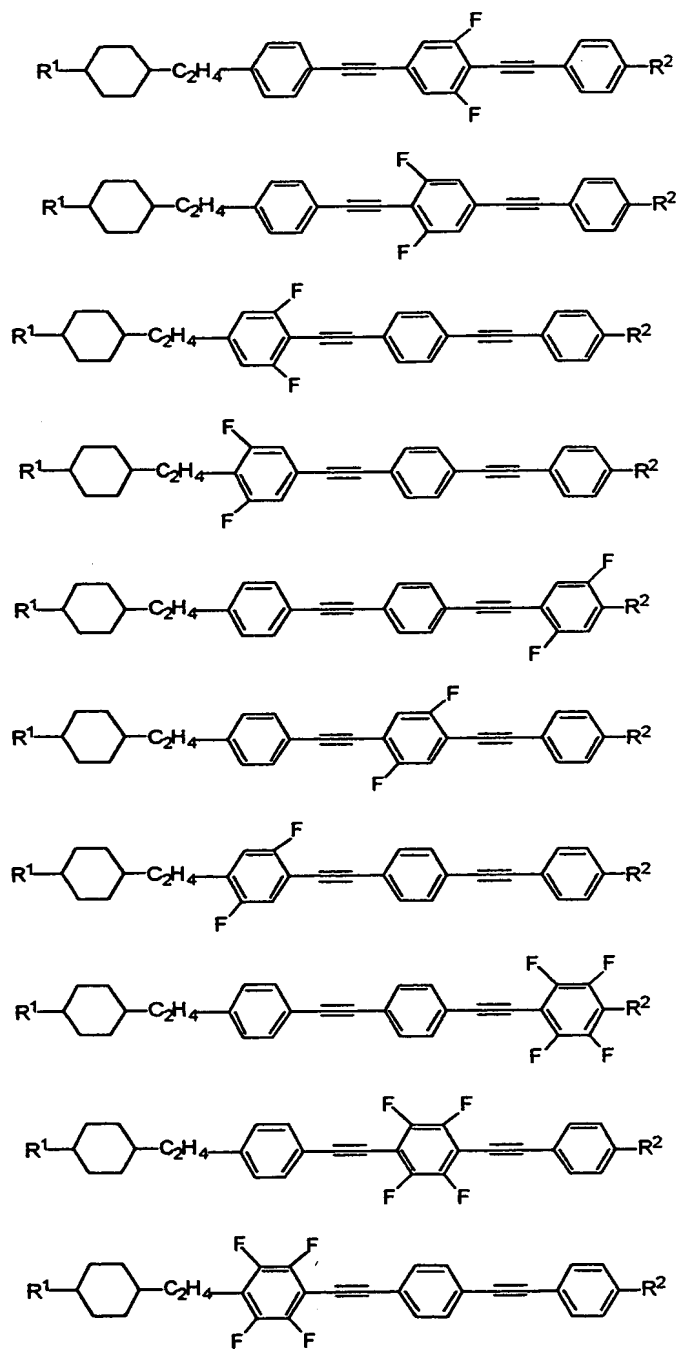
【0037】

【化 30】



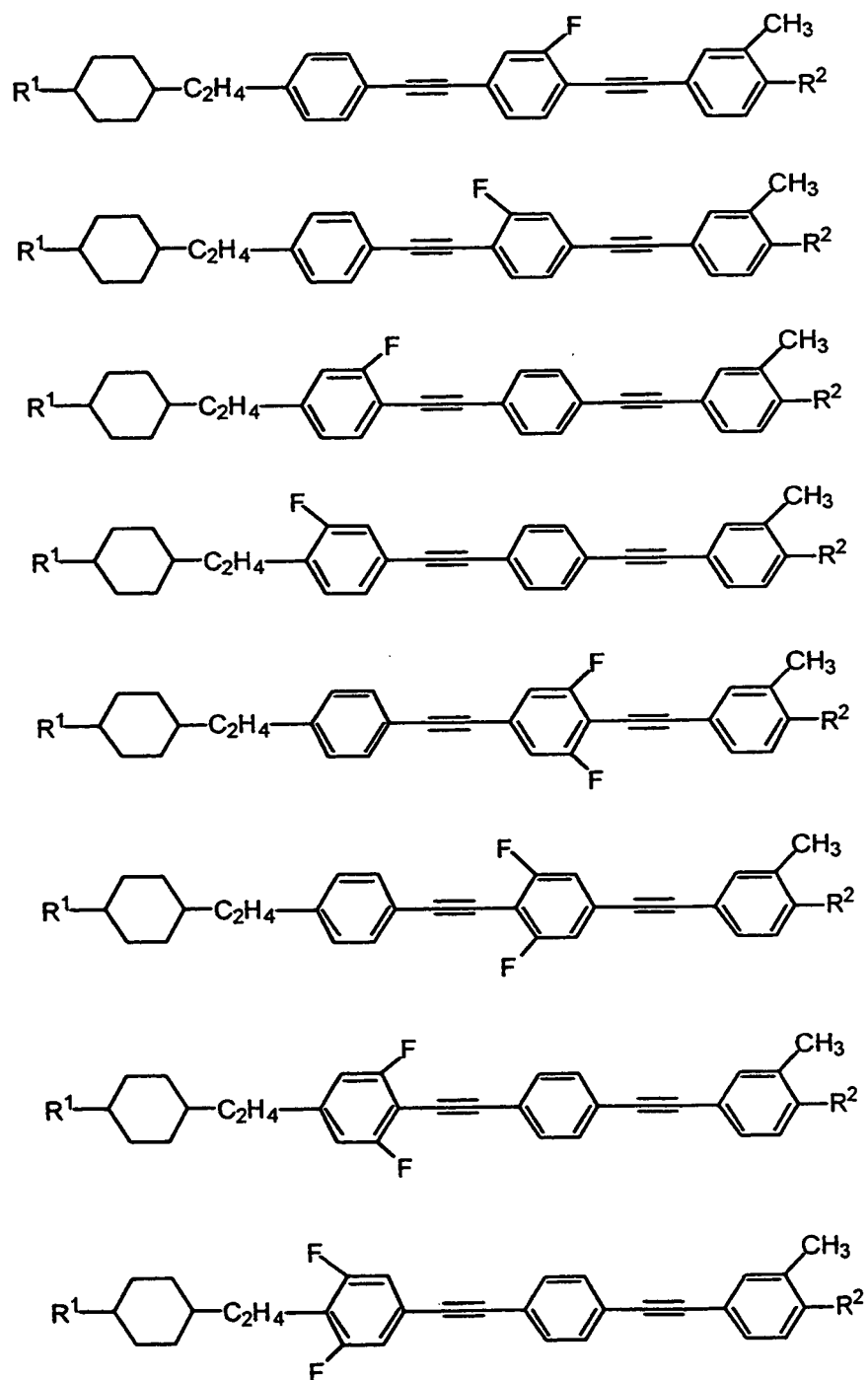
【0038】

【化 3 1】



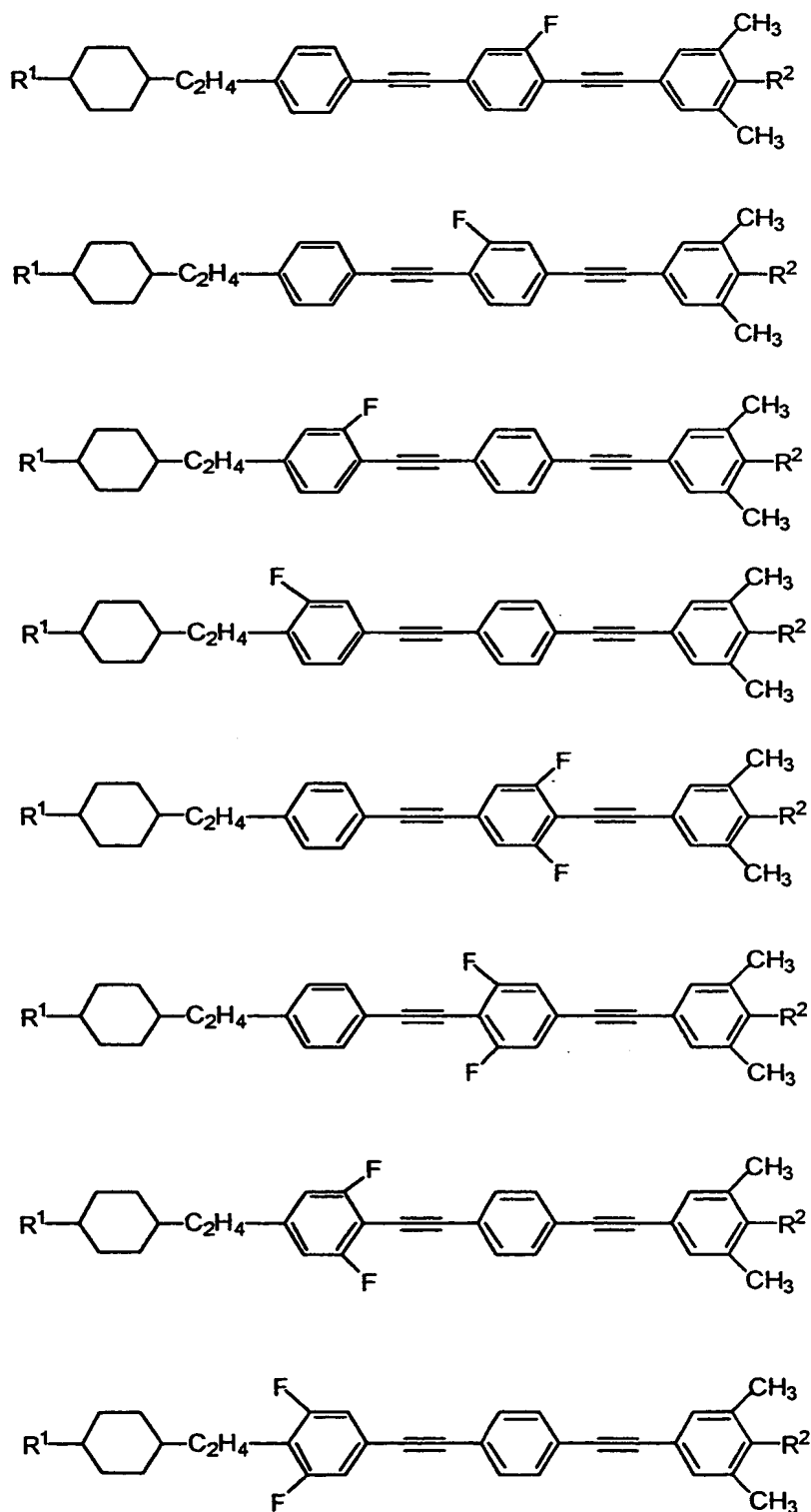
【0039】

【化 3 2】



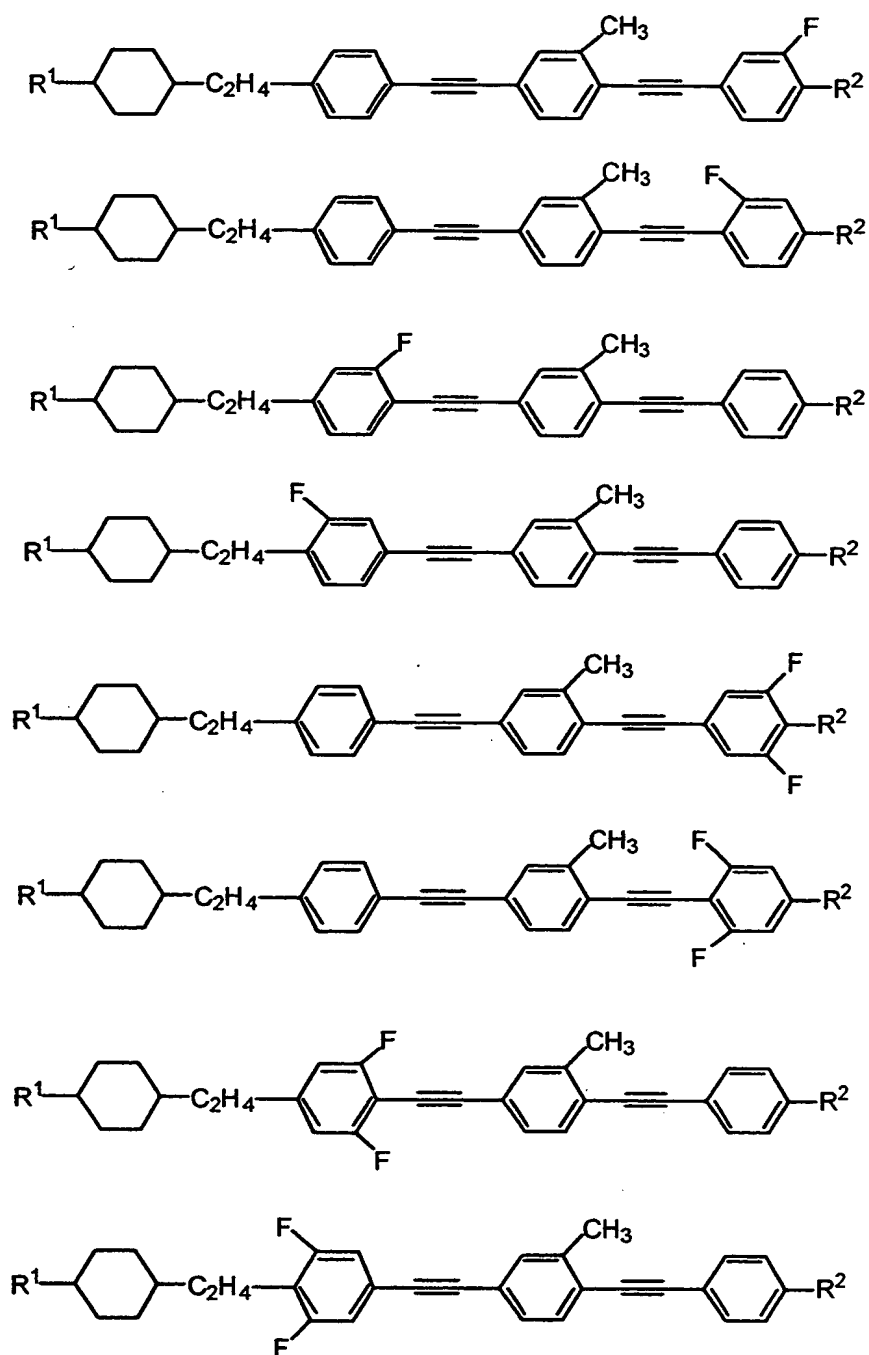
【0040】

【化 33】



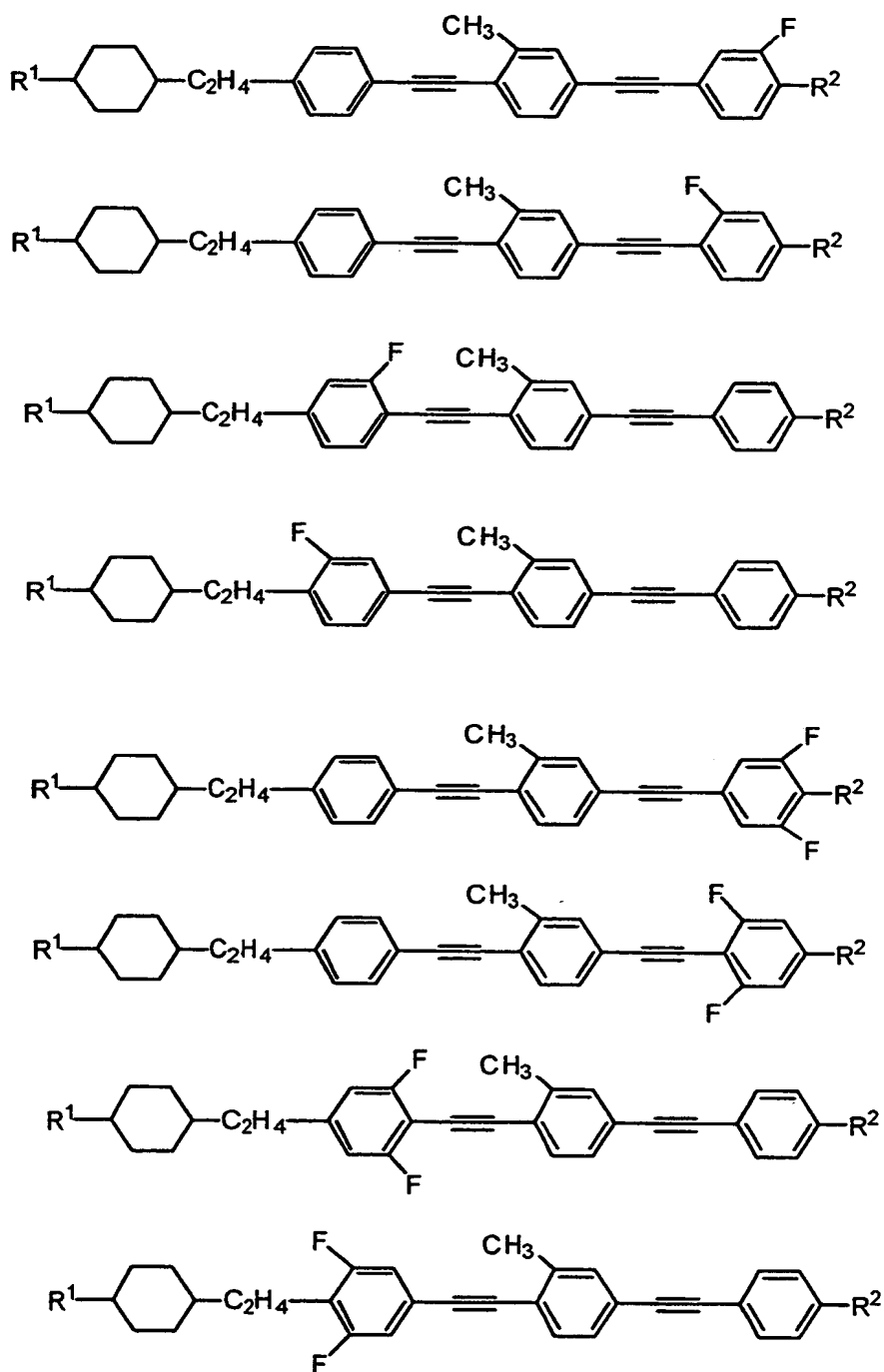
【0041】

【化 3 4】



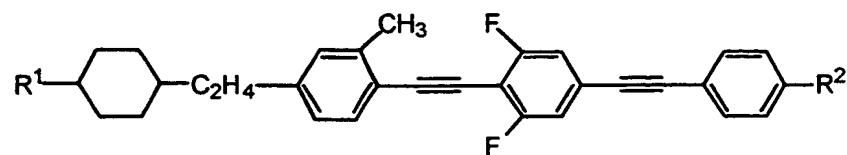
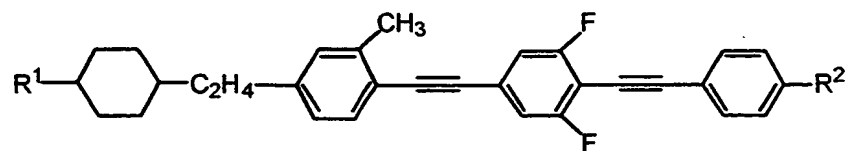
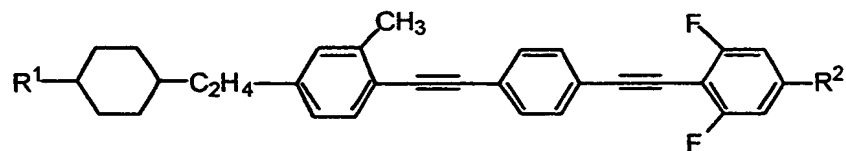
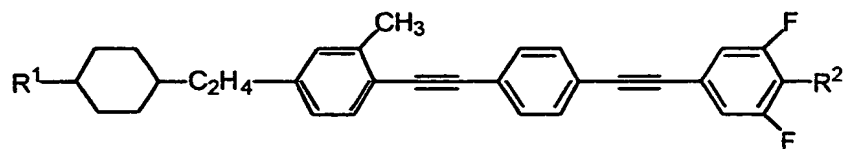
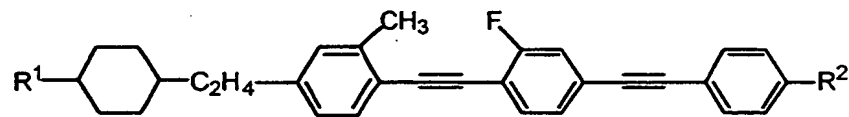
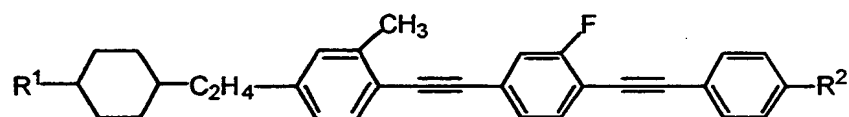
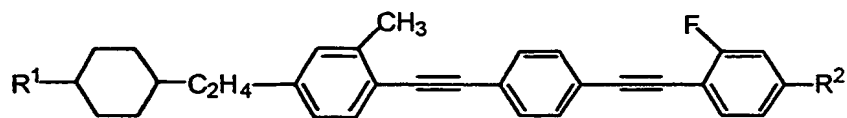
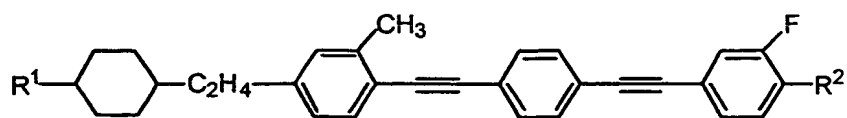
【0042】

【化 35】



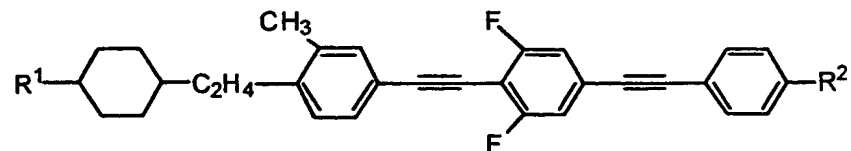
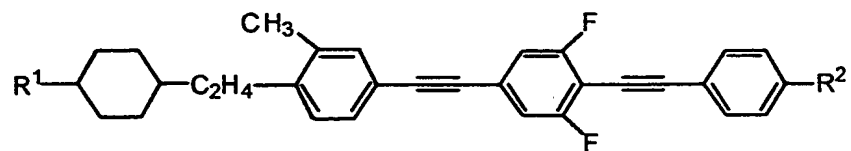
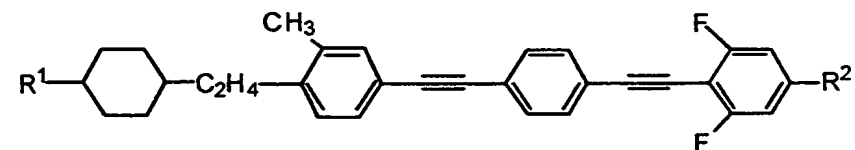
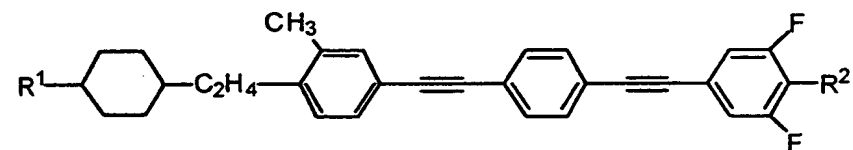
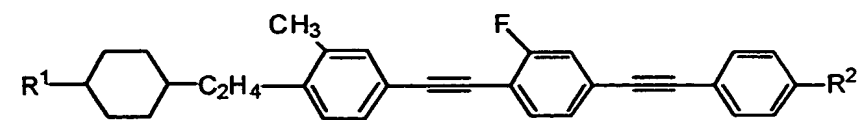
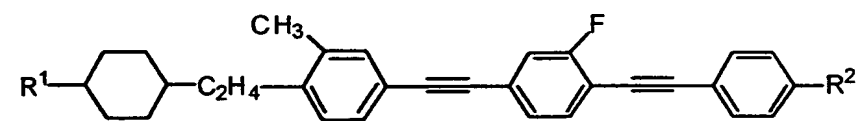
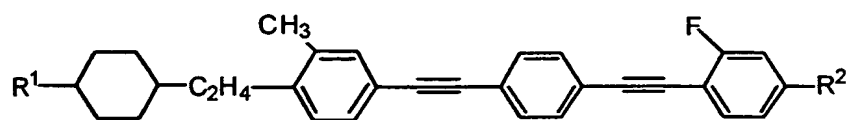
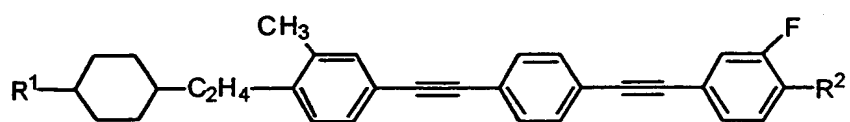
【0043】

【化 36】



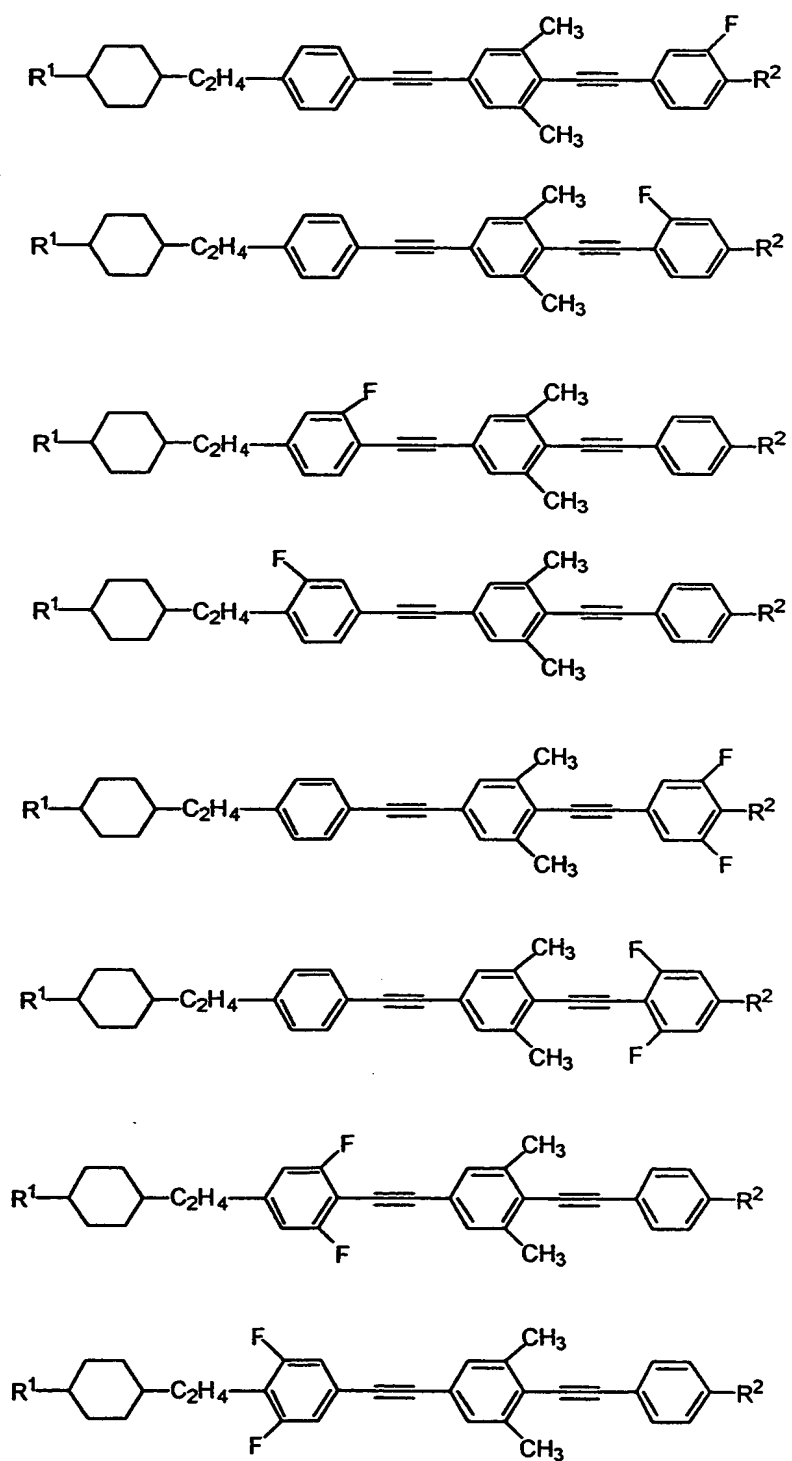
【0044】

【化 3 7】



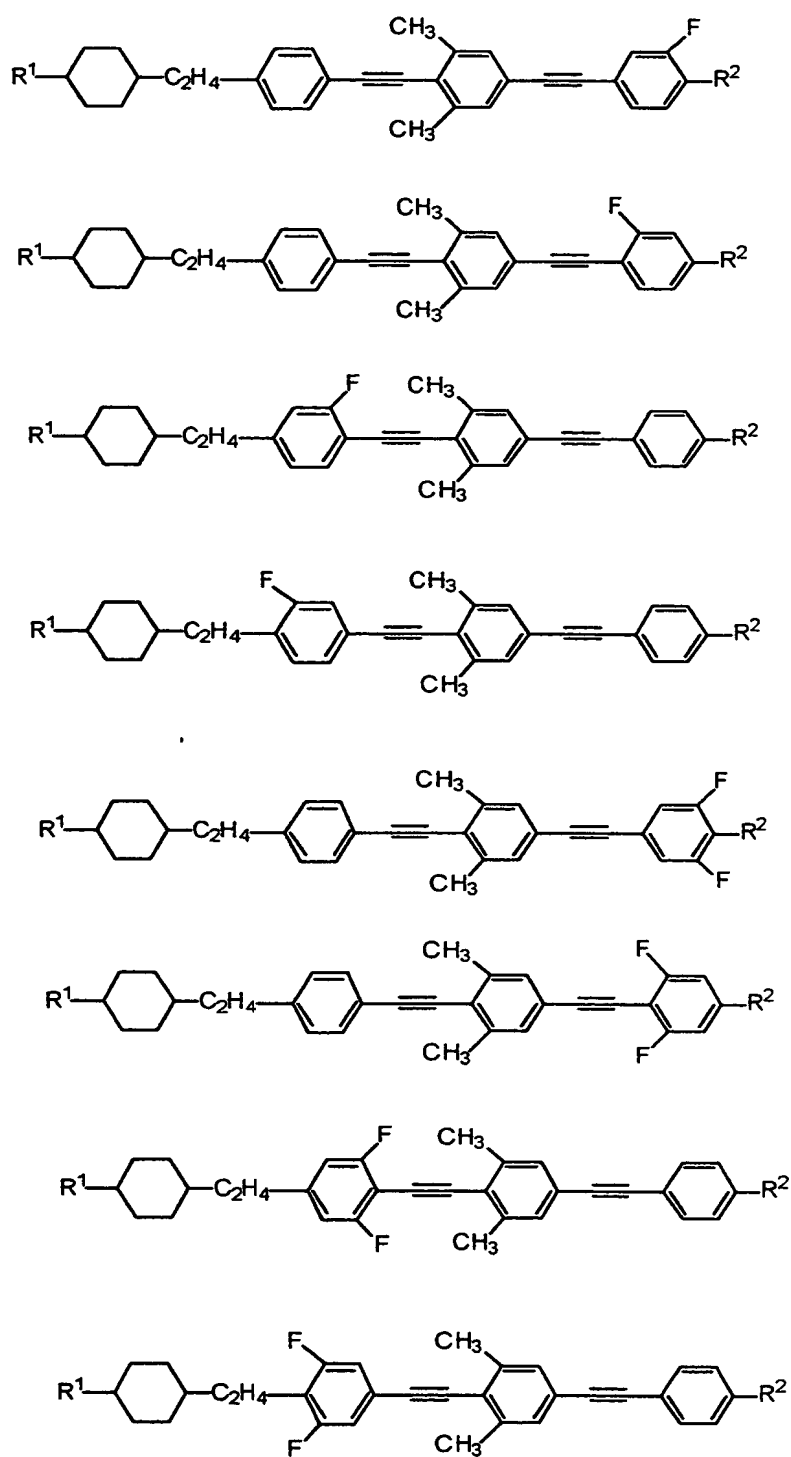
【0045】

【化 38】



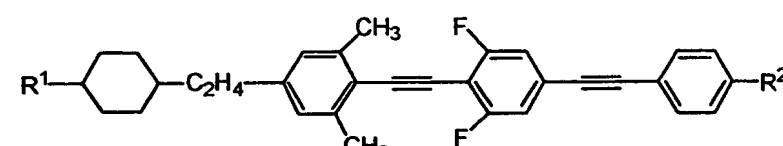
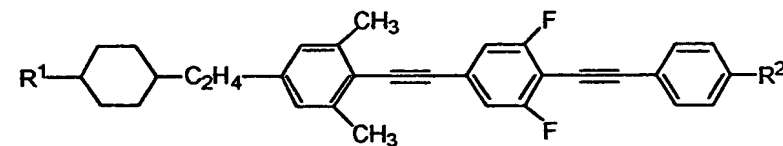
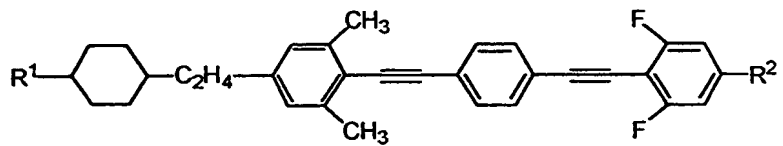
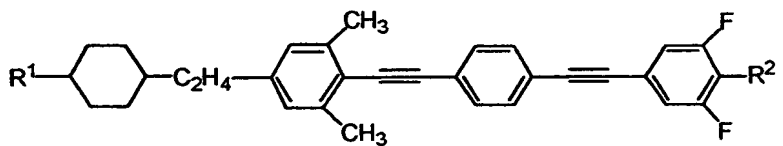
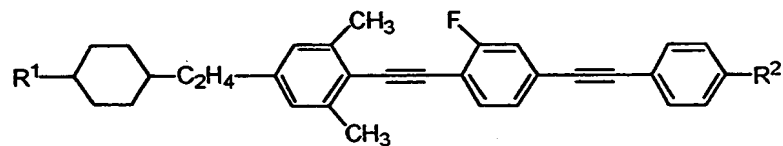
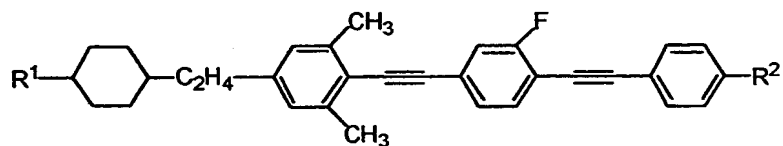
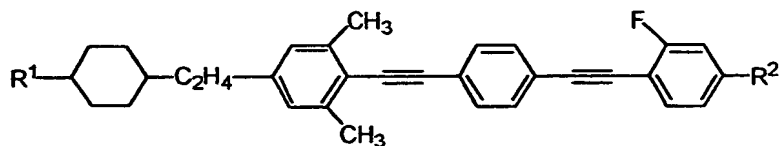
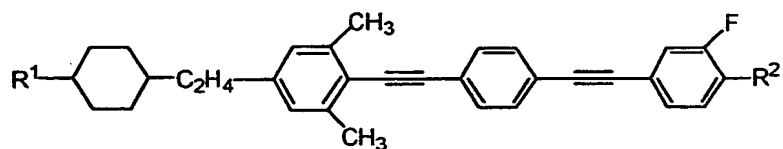
【0046】

【化 39】



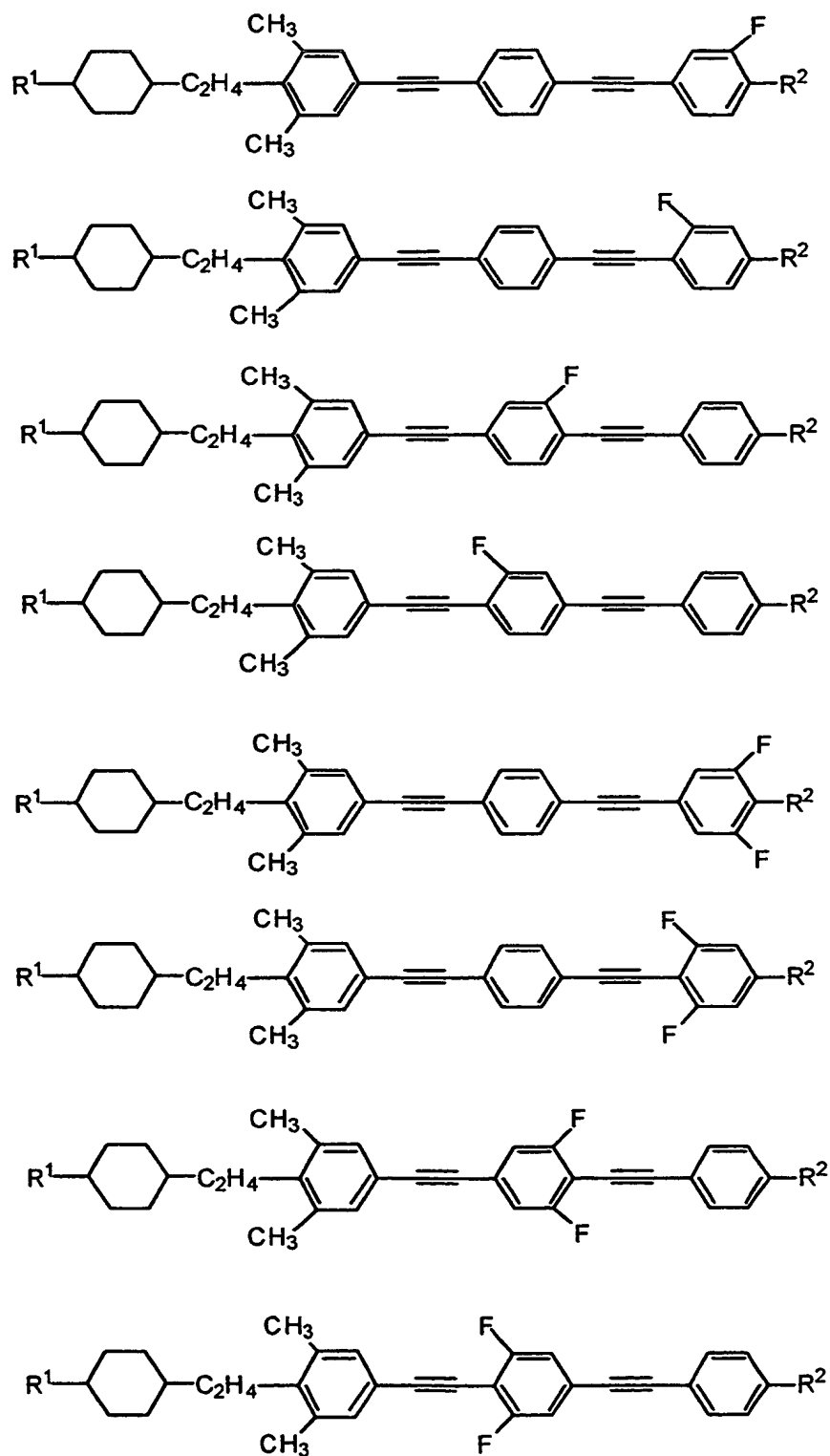
【0047】

【化 40】



【0048】

【化 4 1】



【0049】

上記構造式において、R¹及びR²は、式中(4)中のR⁴¹及びR⁴²に対応する基

であって、具体例としては、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ を除く、上記式(3)の化合物の例示で説明した R^{31} 及び R^{32} に対応する R^1 及び R^2 の例示と同様なものが挙げられるが、それらに限定されない。

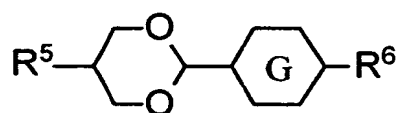
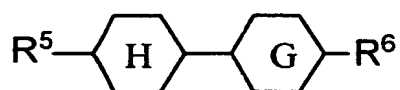
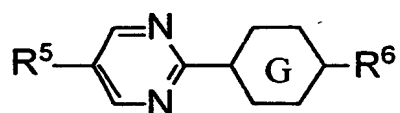
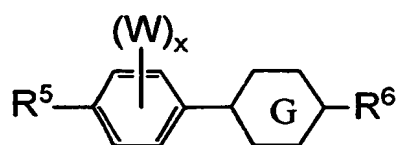
【0050】

式(5)中、環A、環B、環C及び環Dは、それぞれ独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、4,1-シクロヘキセニレン、2,5-シクロヘキセニレン、5,2-シクロヘキセニレン、3,6-シクロヘキセニレン、6,3-シクロヘキセニレン、2,5-ピリミジンジイル、5,2-ピリミジンジイル、2,5-ピリジンジイル、5,2-ピリジンジイル、2,5-ジオキサジイル、もしくは5,2-ジオキサジイルを示し、環A、環B、環C及び環D上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。 R^{51} 及び R^{52} は、水素原子、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数3~12のアルキニル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数3~12のアルケニルオキシ基、炭素数3~12のアルキニルオキシ基、炭素数2~16のアルコキシアルキル基、もしくは炭素数3~16のアルコキシアルケニル基を示す。これらのアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基中の少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、イオウ原子、ケイ素原子で置換されてもよく、直鎖又は分岐のどちらでもよい。 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルケニレン基、炭素数2~5のアルキニレン基もしくは単結合を示し、 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に0又は1であり、かつ $b+c+d \geq 1$ を満たす。

式(5)で示される化合物としては、例えば、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

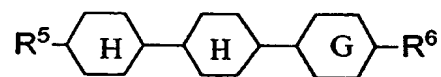
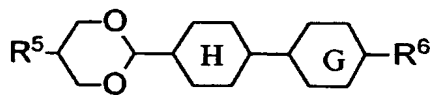
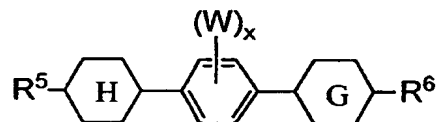
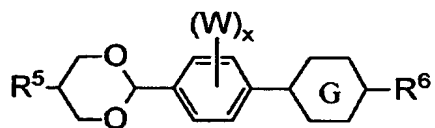
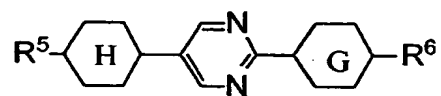
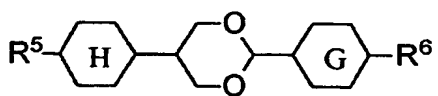
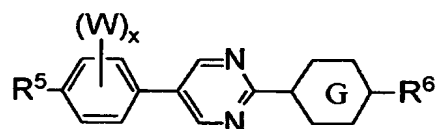
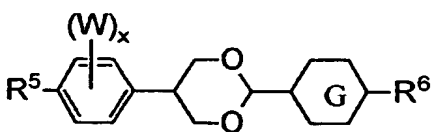
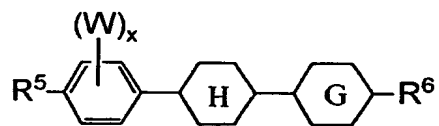
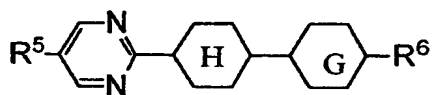
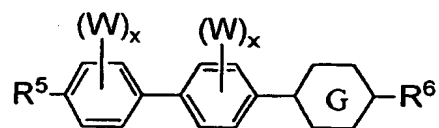
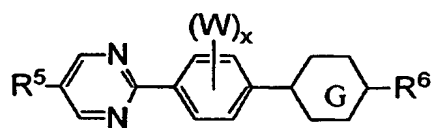
【0051】

【化 4 2】



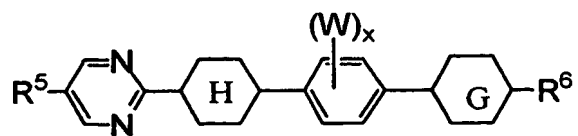
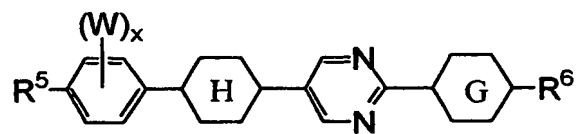
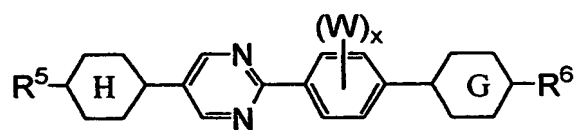
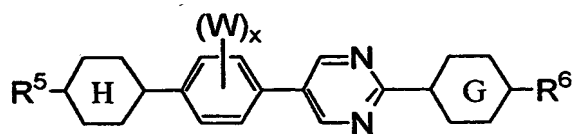
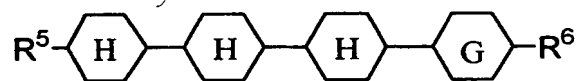
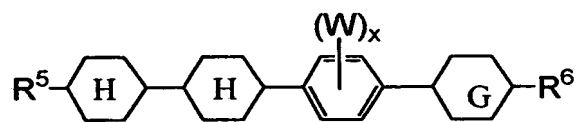
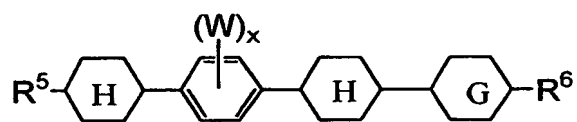
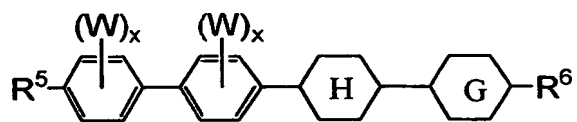
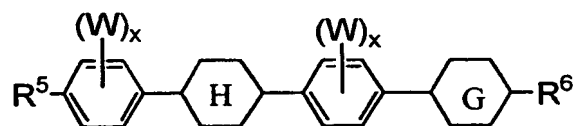
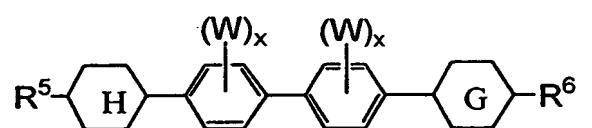
【 0 0 5 2 】

【化 4 3】



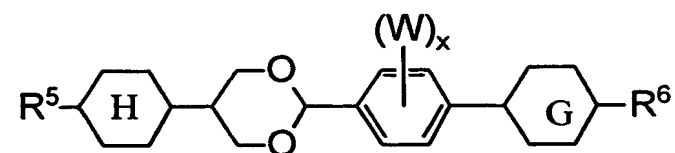
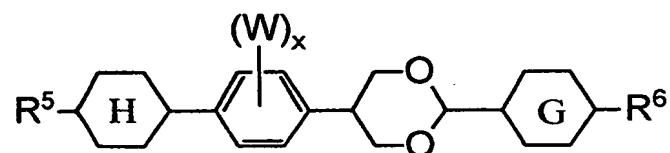
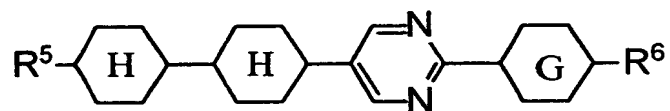
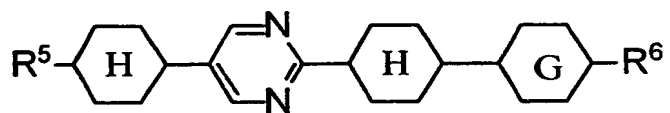
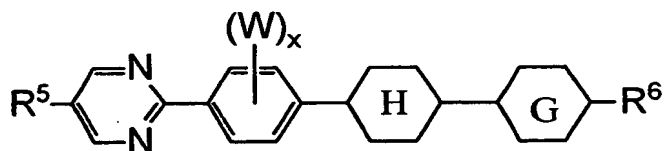
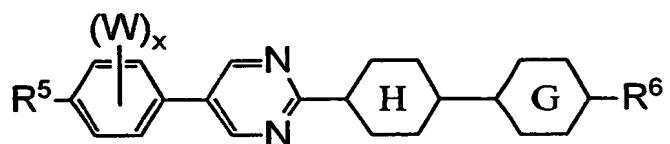
【0053】

【化 4 4】



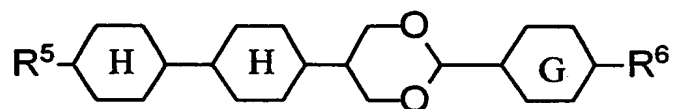
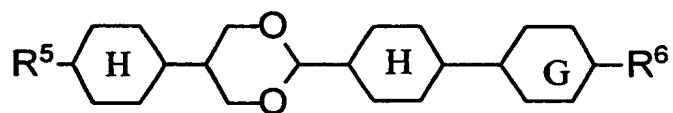
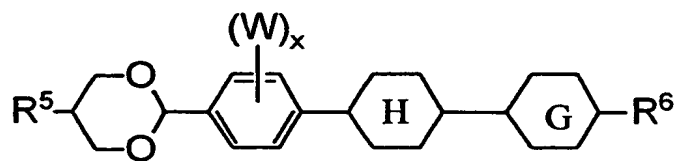
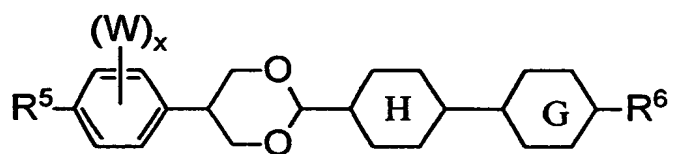
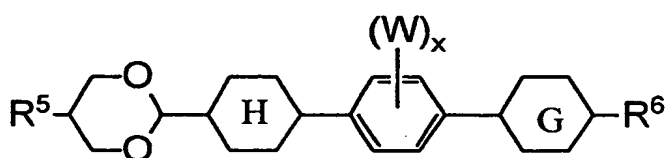
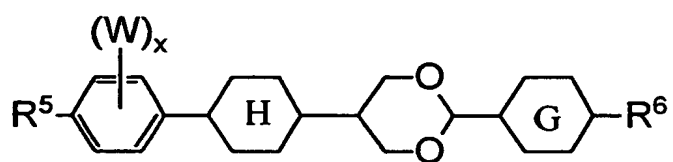
【0054】

【化45】



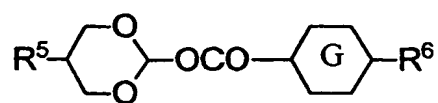
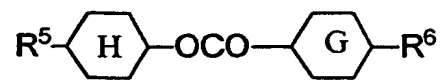
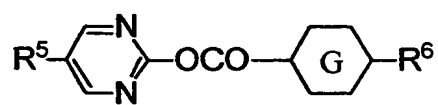
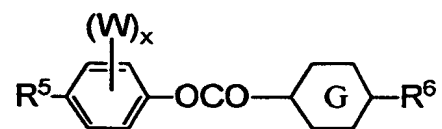
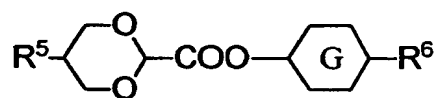
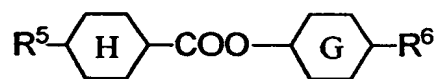
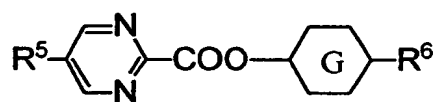
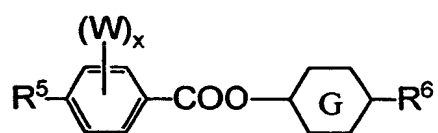
【0055】

【化 4 6】



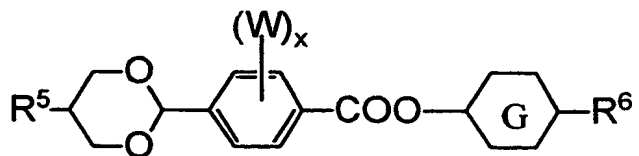
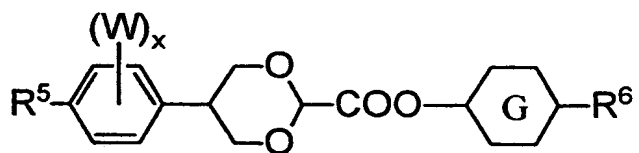
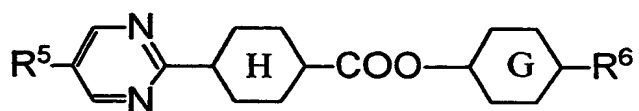
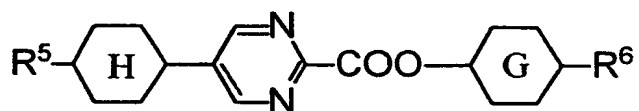
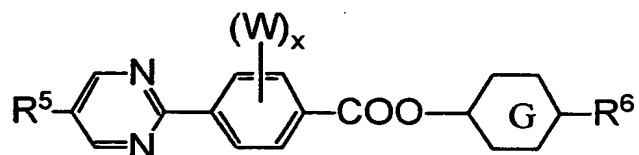
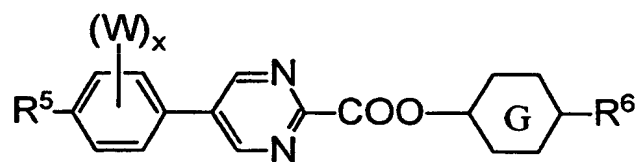
【0056】

【化 47】



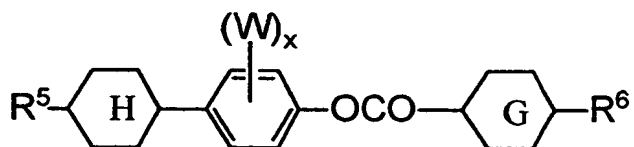
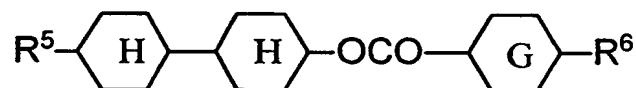
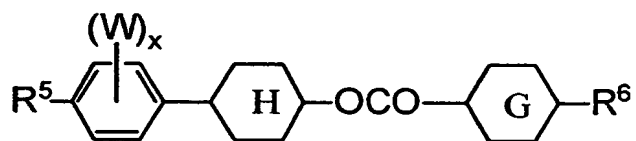
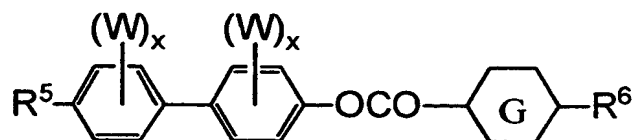
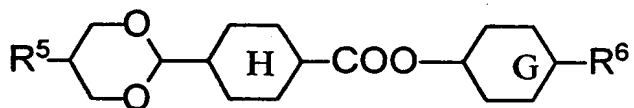
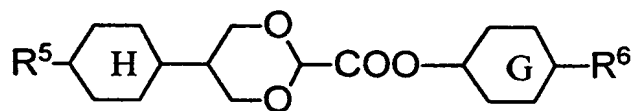
【0057】

【化 48】



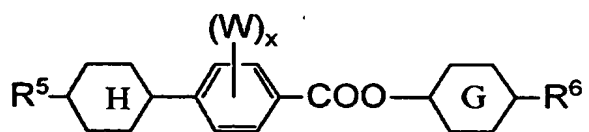
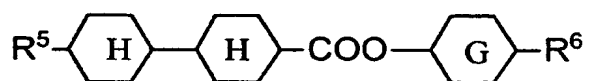
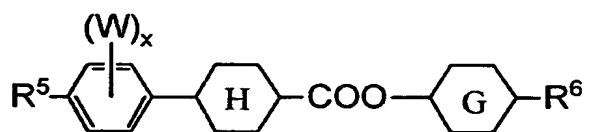
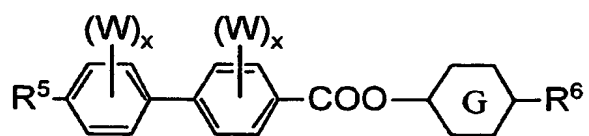
【0058】

【化 49】



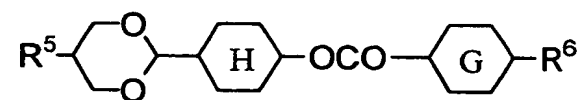
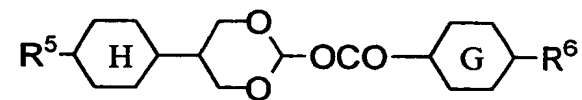
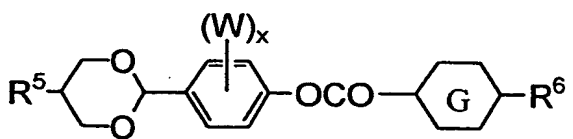
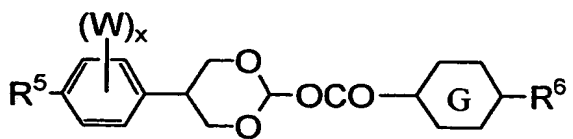
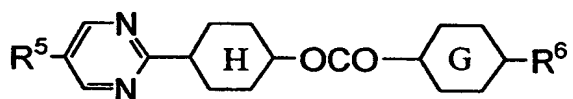
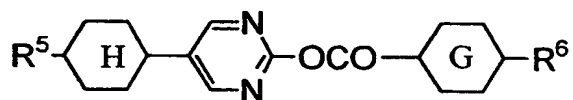
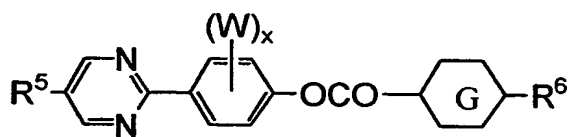
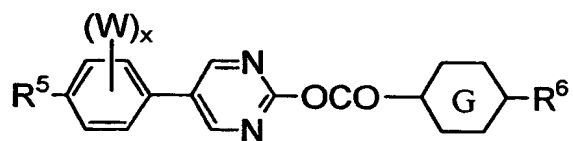
【0059】

【化 5 0】



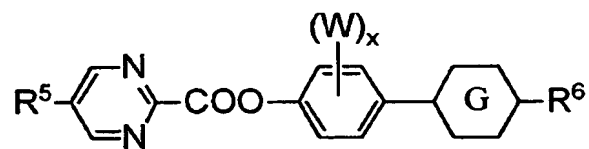
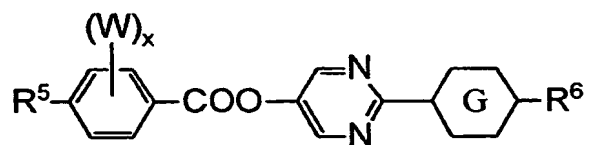
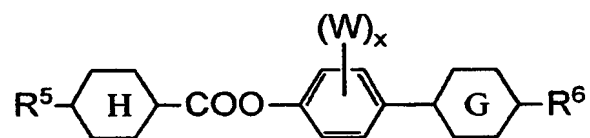
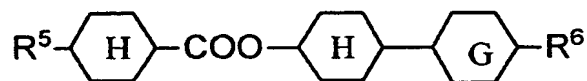
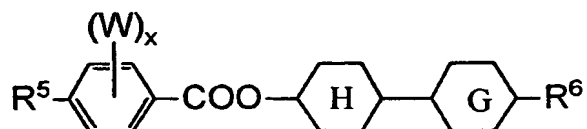
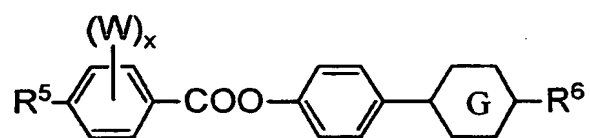
【 0 0 6 0】

【化 51】



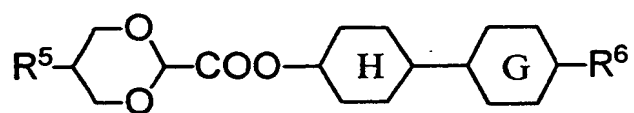
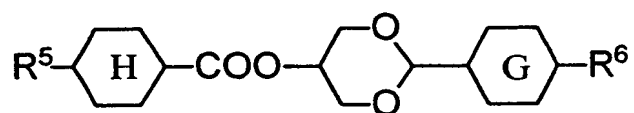
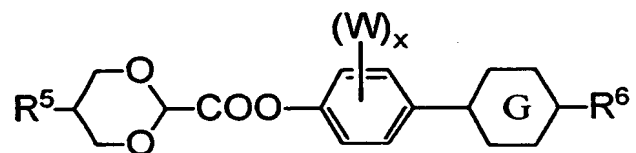
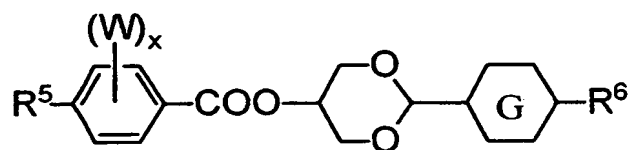
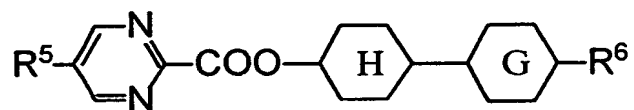
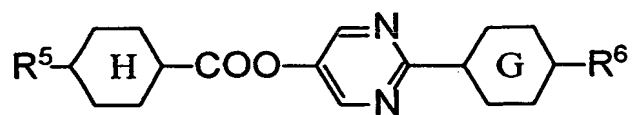
【0061】

【化 5 2】



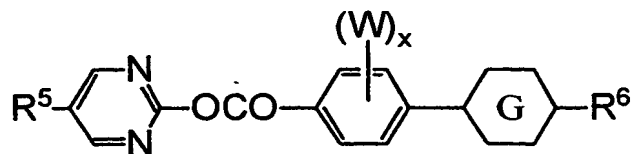
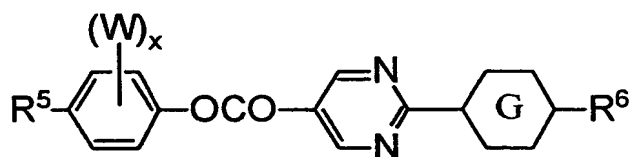
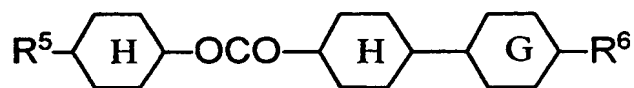
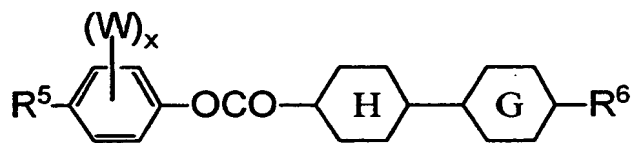
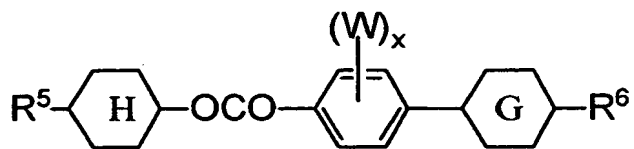
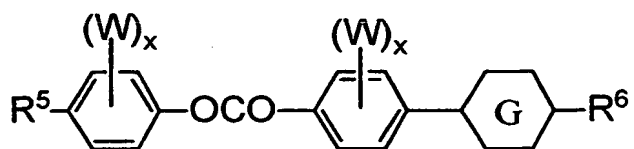
【0062】

【化 53】



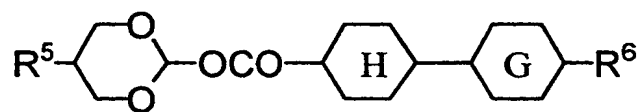
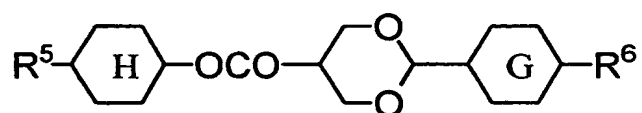
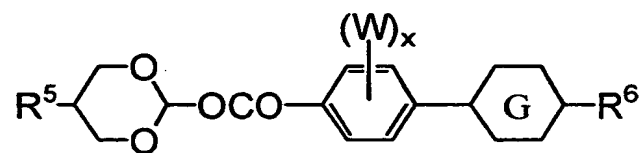
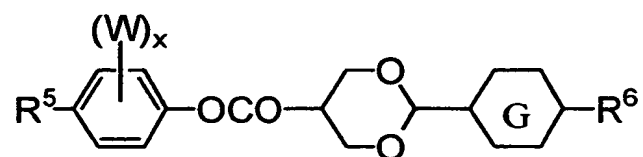
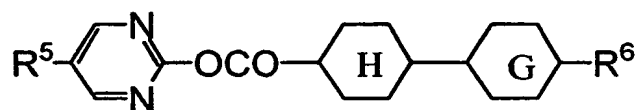
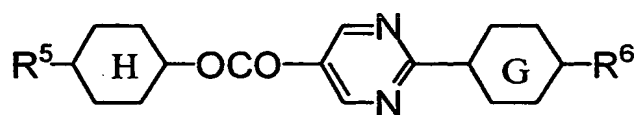
【0063】

【化 54】



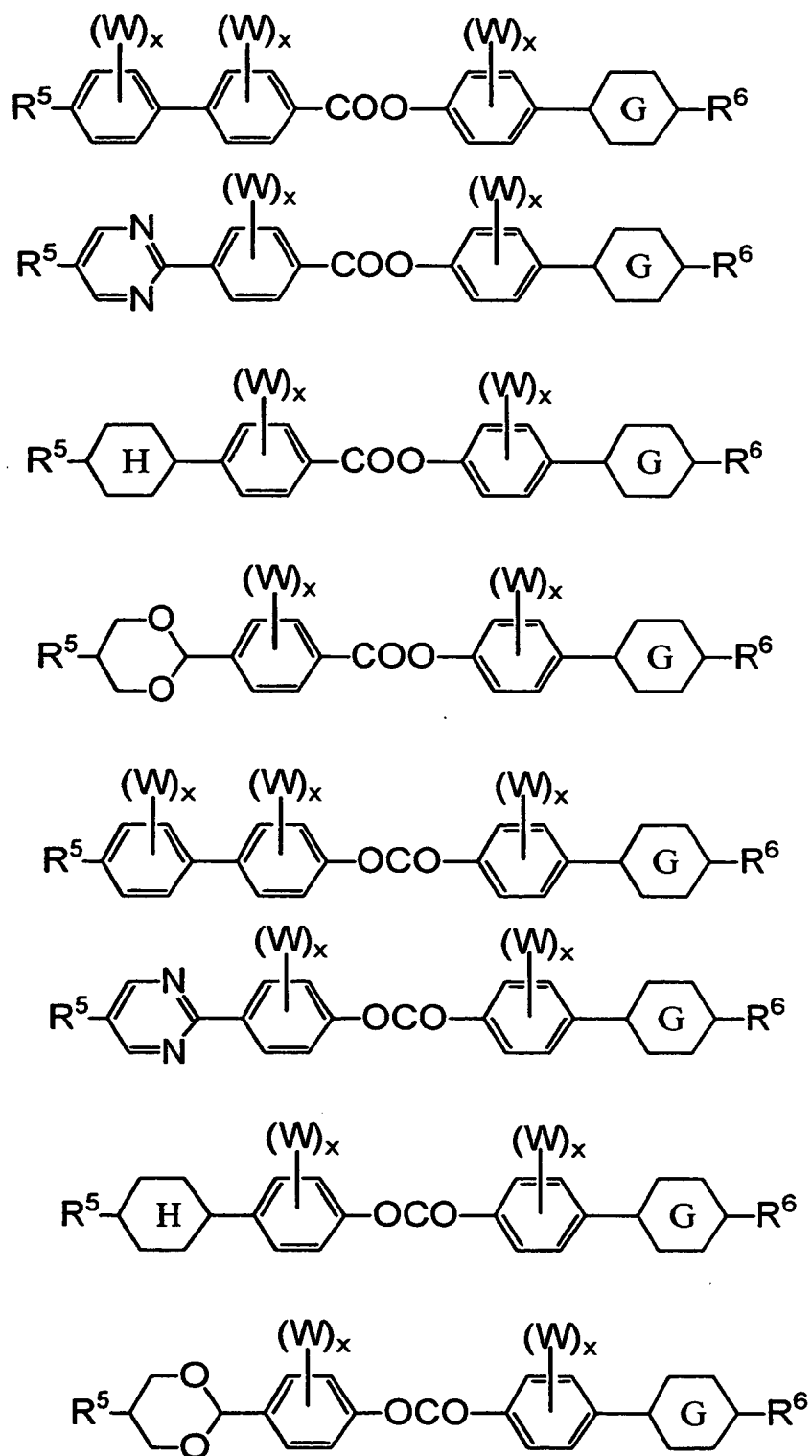
【0064】

【化 5 5】



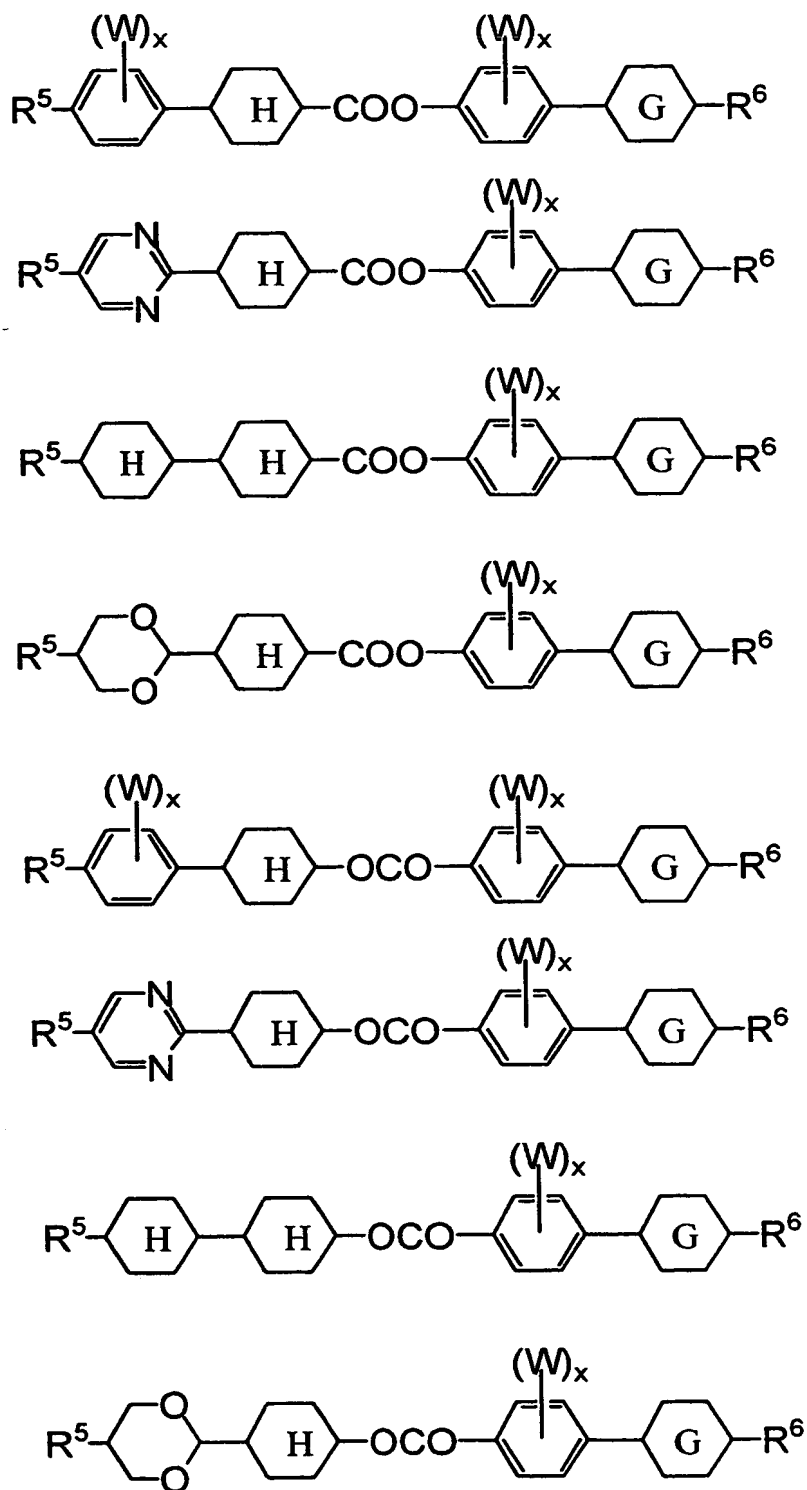
【0 0 6 5】

【化 56】



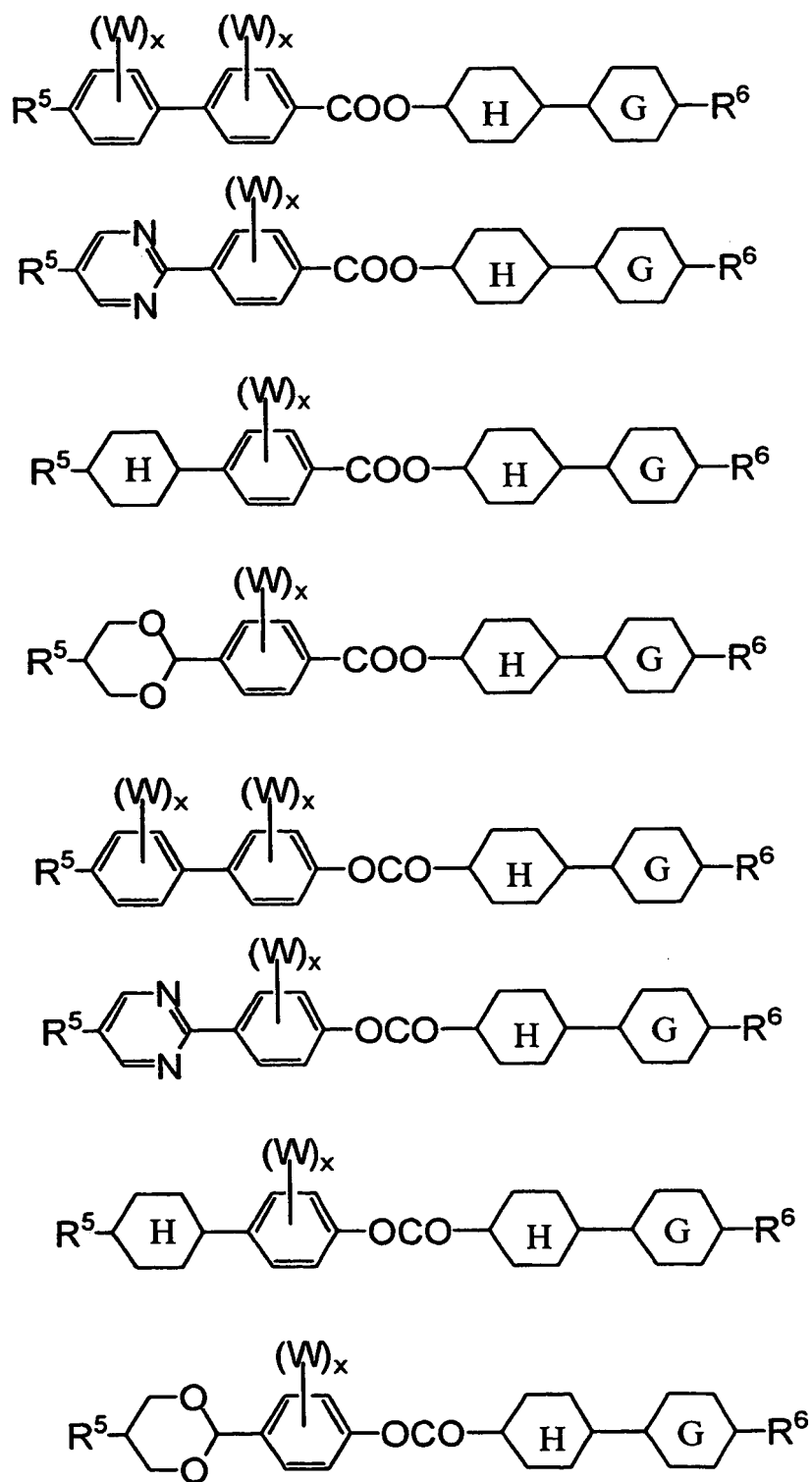
【0066】

【化 57】



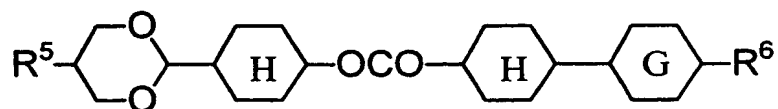
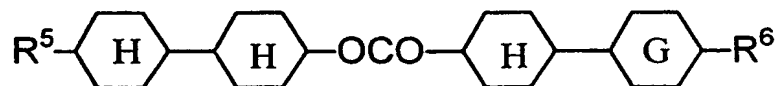
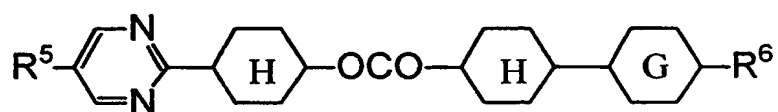
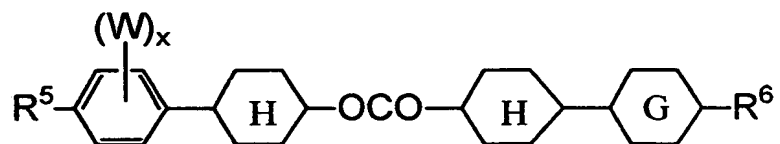
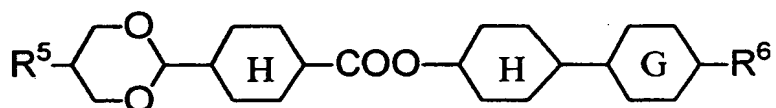
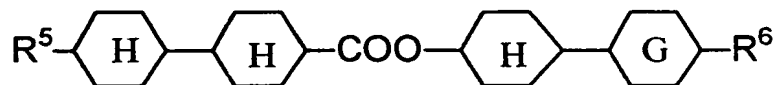
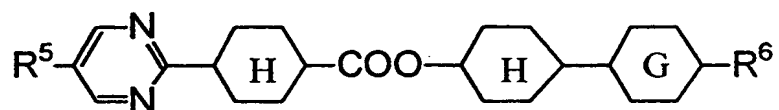
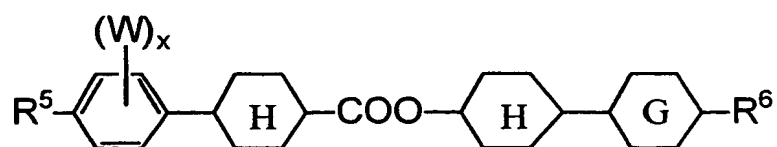
【0067】

【化 58】



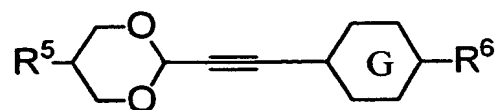
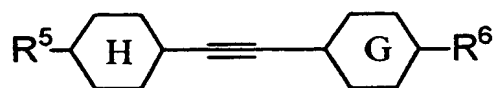
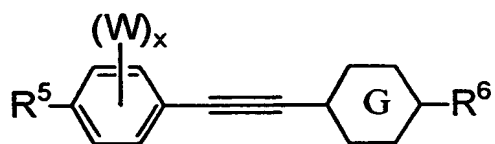
【0068】

【化 59】



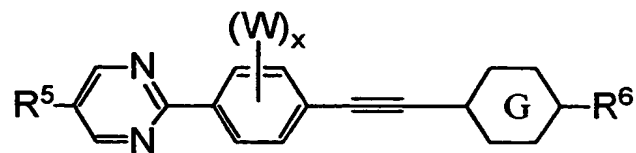
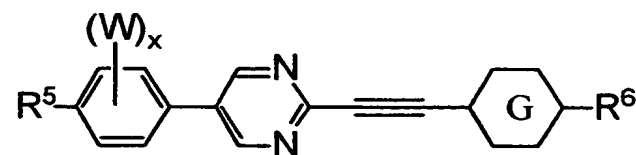
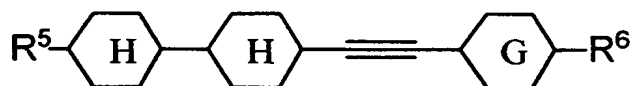
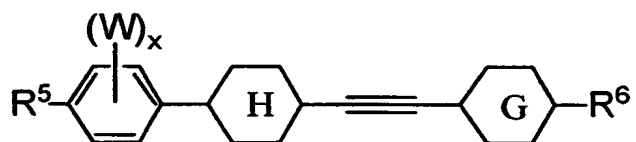
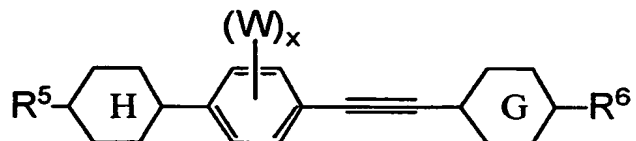
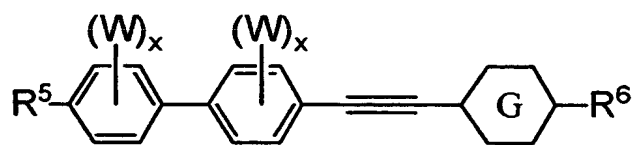
【0069】

【化 60】



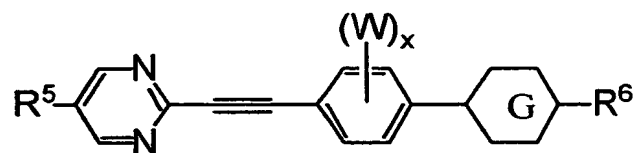
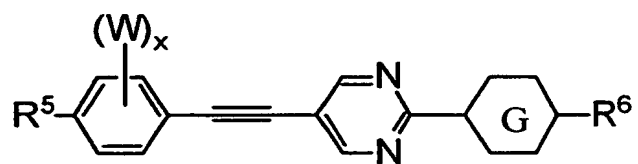
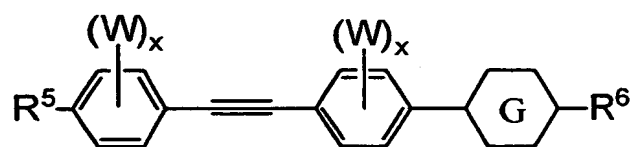
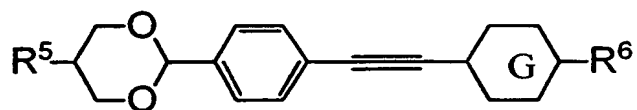
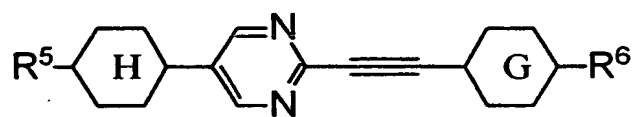
【0070】

【化 61】



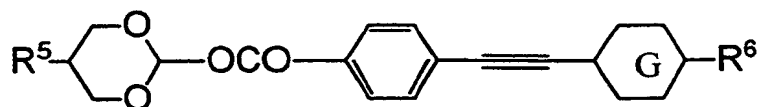
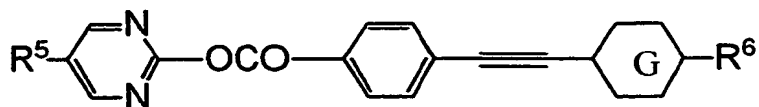
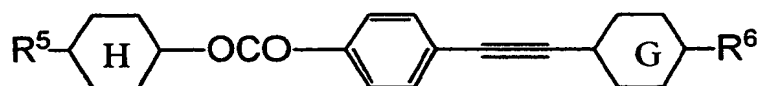
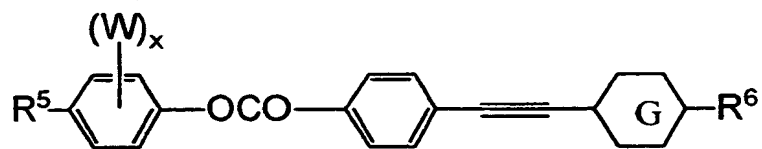
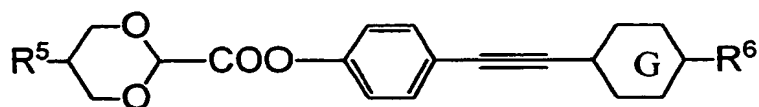
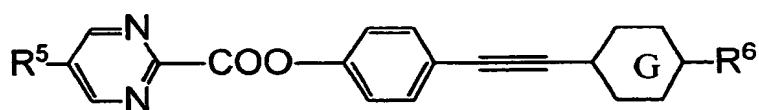
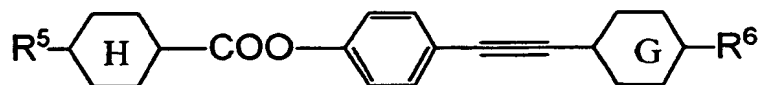
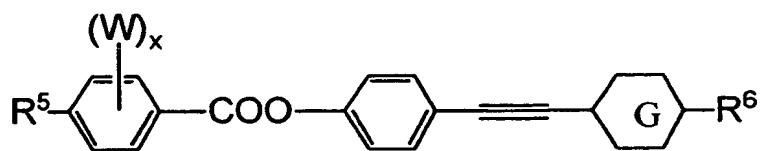
【0071】

【化 6 2】



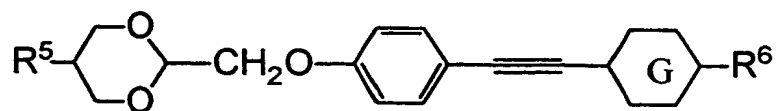
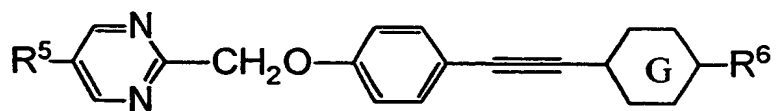
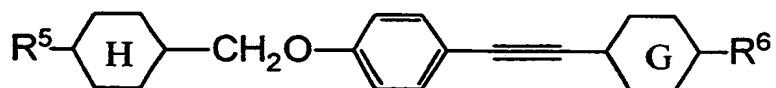
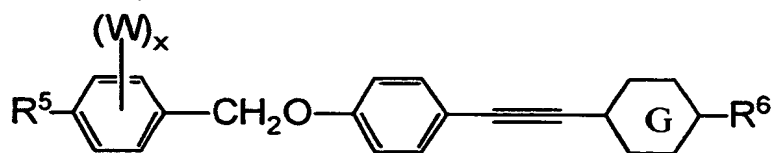
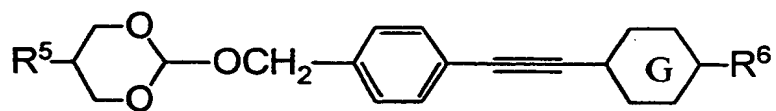
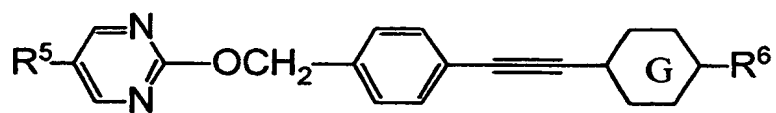
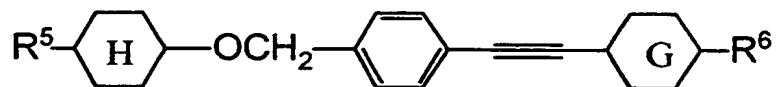
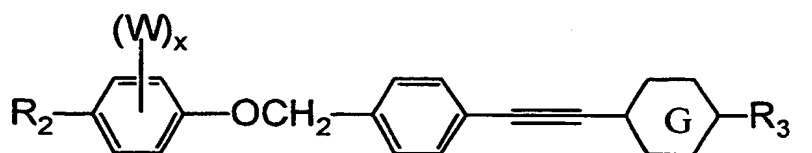
【 0 0 7 2 】

【化 63】



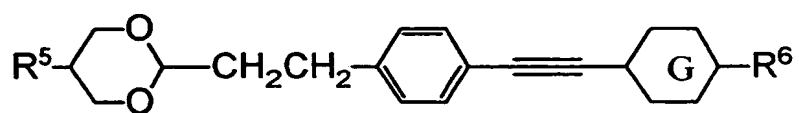
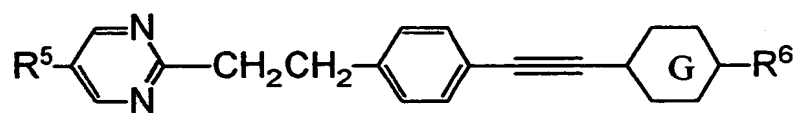
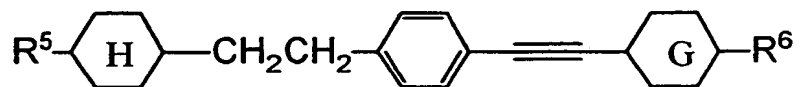
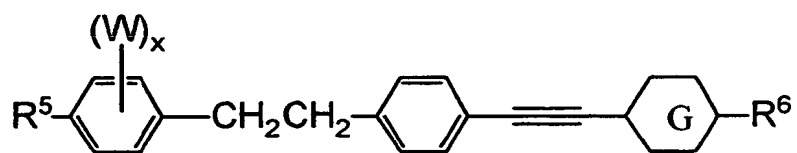
【0073】

【化 64】



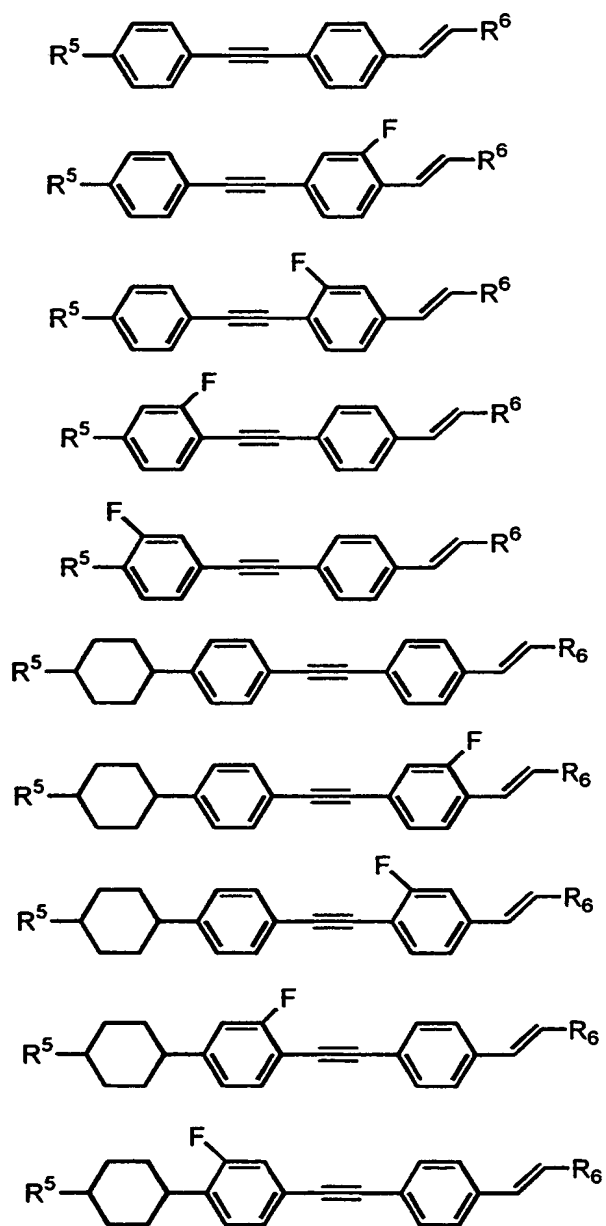
【0074】

【化 6 5】



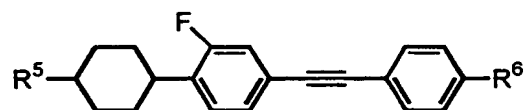
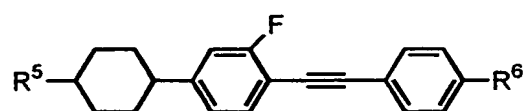
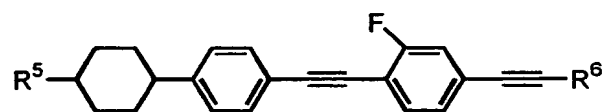
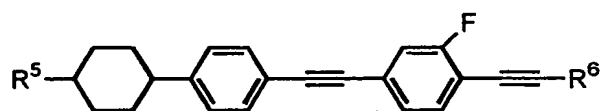
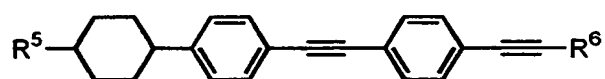
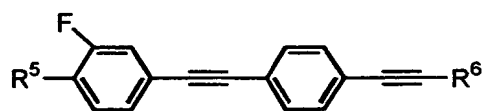
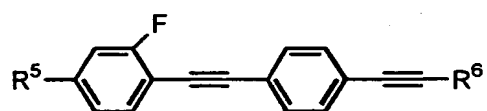
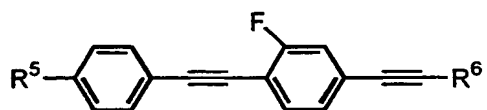
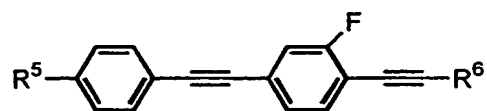
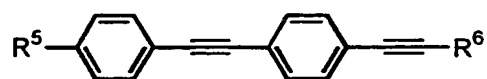
【 0 0 7 5】

【化 66】



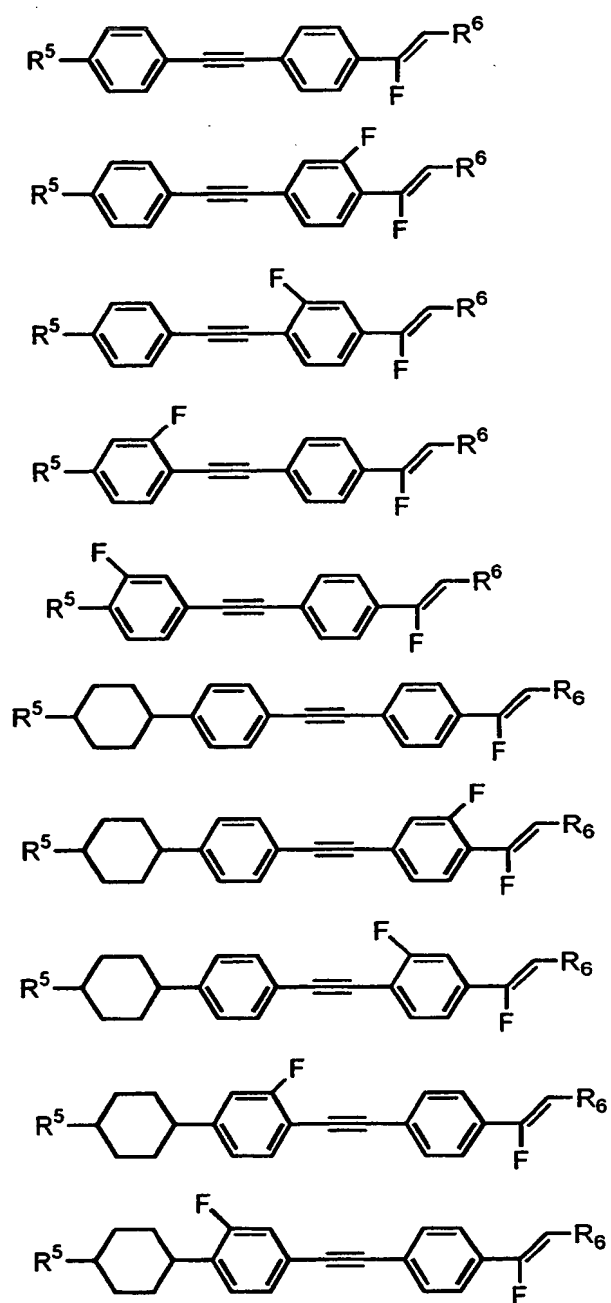
【0076】

【化 67】



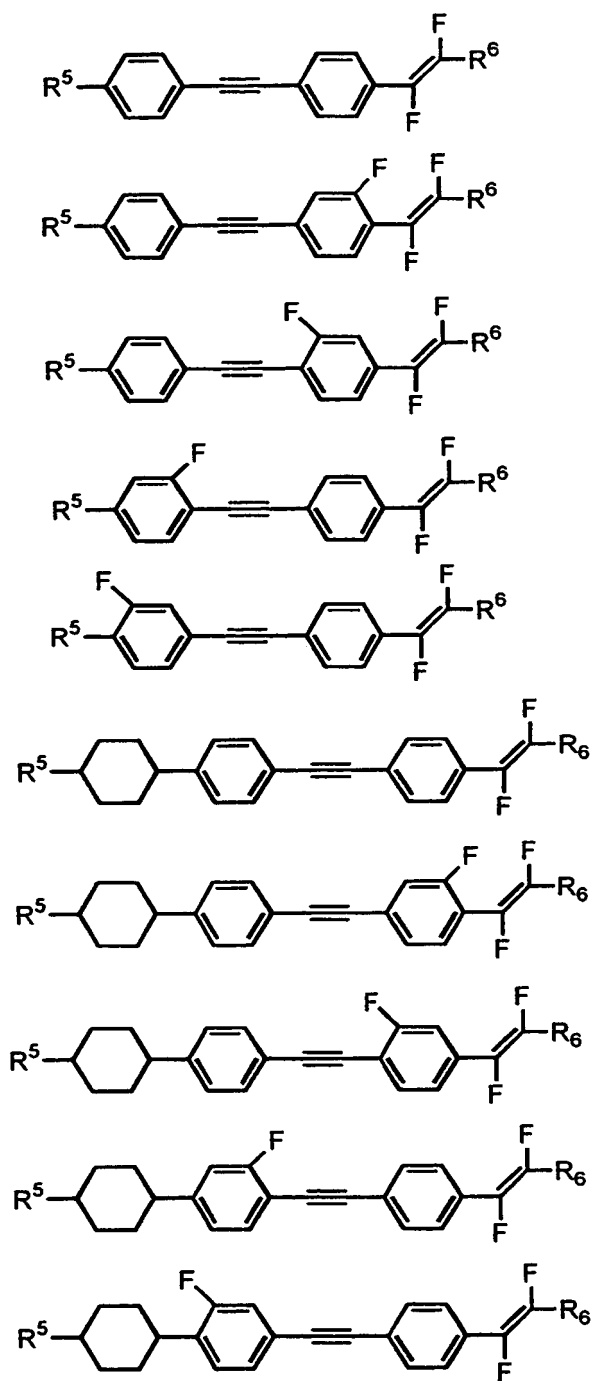
【0077】

【化 68】



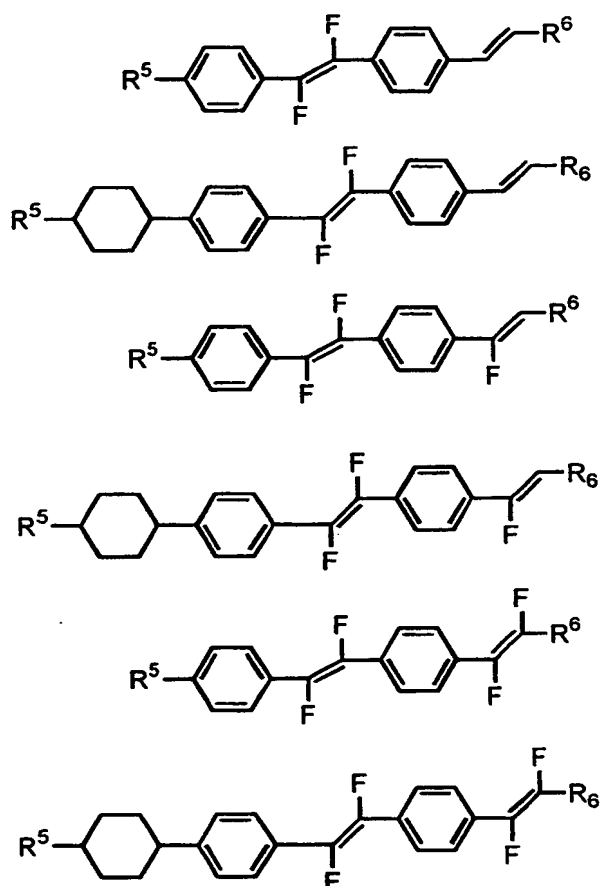
【0078】

【化 69】



【0079】

【化70】



【0080】

前記式(5)で示される化合物の例示としての上記構造式において、 R^5 及び R^6 は、式(5)中の R^{51} 及び R^{52} に相当する基である。

上記 R^5 としては、例えば、水素原子、フッ素原子で置換されていてもよい、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、ビニルオキシ、プロペニルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプテニルオキシ、

シ、オクテニルオキシ、ノネニルオキシ、デセニルオキシ、プロピニルオキシ、ブチニルオキシ、ペンチニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプチニルオキシ、オクチニルオキシ、ノニニルオキシ、デシニルオキシ、ウンデシニルオキシ、ドデシニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、ペンチルオキシメチル、ヘキシルオキシメチル、ヘプチルオキシメチル、オクチルオキシメチル、ノニルオキシメチル、デシルオキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、ペンチルオキシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘプチルオキシエチル、オクチルオキシエチル、ノニルオキシエチル、デシルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、プロポキシプロピル、ブトキシプロピル、ペンチルオキシプロピル、ヘキシルオキシプロピル、ヘプチルオキシプロピル、オクチルオキシプロピル、ノニルオキシプロピル、デシルオキシプロピル、メトキシブチル、エトキシブチル、プロポキシブチル、ブトキシブチル、ペンチルオキシブチル、ヘキシルオキシブチル、ヘプチルオキシブチル、オクチルオキシブチル、ノニルオキシブチル、デシルオキシブチル、メトキシペンチル、エトキシペンチル、プロポキシペンチル、ブトキシペンチル、ペンチルオキシペンチル、ヘキシルオキシペンチル、ヘプチルオキシペンチル、オクチルオキシペンチル、ノニルオキシペンチル、デシルオキシペンチル等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0081】

前記R⁶としては、例えば、水素原子、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、フッ素原子で置換されていてもよい、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、ビニルオキシ、プロペニルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプテニル

オキシ、オクテニルオキシ、ノネニルオキシ、デセニルオキシ、プロピニルオキシ、ブチニルオキシ、ペンチニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプチニルオキシ、オクチニルオキシ、ノニルオキシ、デシニルオキシ、ウンデシニルオキシ、ドデシニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、ペンチルオキシメチル、ヘキシルオキシメチル、ヘプチルオキシメチル、オクチルオキシメチル、ノニルオキシメチル、デシルオキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、ペンチルオキシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘプチルオキシエチル、オクチルオキシエチル、ノニルオキシエチル、デシルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、プロポキシプロピル、ブトキシプロピル、ペンチルオキシプロピル、ヘキシルオキシプロピル、ヘプチルオキシプロピル、オクチルオキシプロピル、ノニルオキシプロピル、デシルオキシプロピル、メトキシブチル、エトキシブチル、プロポキシブチル、ブトキシブチル、ペンチルオキシブチル、ヘキシルオキシブチル、ヘプチルオキシブチル、オクチルオキシブチル、ノニルオキシブチル、デシルオキシブチル、メトキシペンチル、エトキシペンチル、プロポキシペンチル、ブトキシペンチル、ペンチルオキシペンチル、ヘキシルオキシペンチル、ヘプチルオキシペンチル、オクチルオキシペンチル、ノニルオキシペンチル、デシルオキシペンチル等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0082】

前記式(5)で示される化合物の例示としての上記構造式において、Wは水素原子又はフッ素原子を表し、Xは0～3の整数を示す。また、環Hは、1, 4-シクロヘキシレンを表し、環Gは、フッ素原子で置換されていてもよい、1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、4, 1-シクロヘキセニレン、2, 5-シクロヘキセニレン、5, 2-シクロヘキセニレン、3, 6-シクロヘキセニレン、6, 3-シクロヘキセニレン、2, 5-ピリミジンジイル、5, 2-ピリミジンジイル、2, 5-ピリジンジイル、5, 2-ピリジンジイル、2, 5-ジオキサンジイル又は5, 2-ジオキサンジイルを表す。好ましい環Gとしては、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、4, 1-シクロヘキセニレン、2, 5-シクロヘキセニレン、5, 2

ーシクロヘキセニレン、3, 6-シクロヘキセニレン、6, 3-シクロヘキセニレンが挙げられる。

【0083】

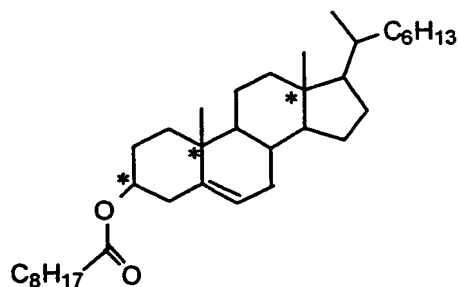
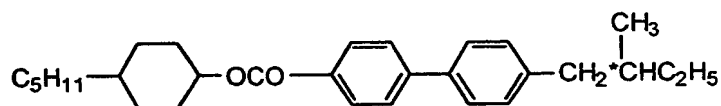
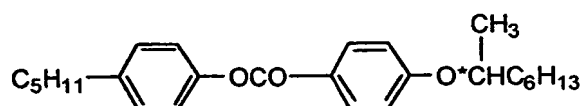
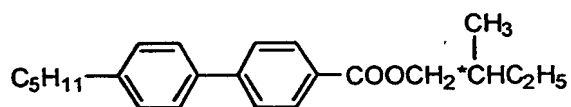
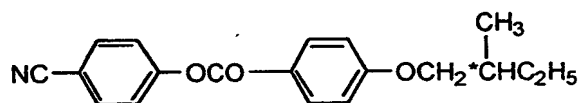
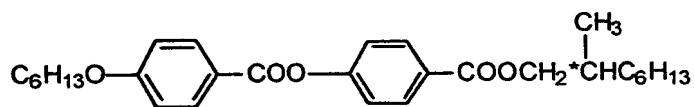
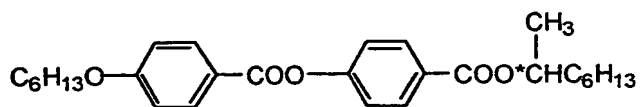
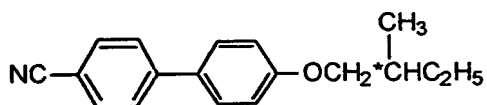
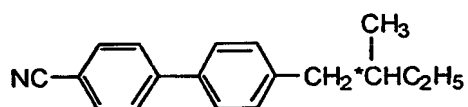
本発明の液晶組成物において、式(1)又は(2)で表される化合物の配合割合は、液晶組成物中に0.1～99.9質量%、好ましくは1～99質量%の範囲が好ましい。また、式(3)～(5)で示される化合物を組合わせる場合の比率(質量基準)は、目的とする組成物物性に応じて適宜決定できるが、((1)又は(2)):(3):(4):(5)=1～99:0～99:0～50:0～50(但し合計が100%である)が好ましい。

【0084】

本発明の液晶組成物には、振れ剤として、カイラル化合物を一種もしくは複数種含有させることができる。カイラル化合物は、特に限定されないが、好ましくは以下に示す化合物が例示できる。但し、例示中の*は不斉炭素を表す。

【0085】

【化 71】



本発明の液晶組成物において、上記カイラル化合物の配合割合は、配合組成等

において適宜選択することができ、特に限定されない。

【0086】

本発明の液晶素子は、上記液晶組成物を一对の電極基板に挟持した素子であれば、特に限定されず、公知の液晶表示素子と同様な構成ものが挙げられる。電極の種類及び形態も特に限定されず、公知の電極等が使用できる。また、本発明の液晶表示素子の作製は、通常の液晶表示素子の作製にしたがって同様に行うことができ、他の要素を適宜付加させることも可能である。

【0087】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

製造例 1

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で原料RDBT-1を27.64 g、及び四塩化炭素276.4 gを仕込み2℃に冷却した。次いで、塩素ガスを攪拌しながら5時間バブリングした。その後反応マスを氷水400 gにあけ50分間攪拌した。得られた反応物を濾過し水で洗浄した。濾液を濃縮し、トルエン/ヘキサン=1/1でリパルプし、IMDBT-1を18.53 g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で氷酢酸164.5 gを仕込み5℃に冷却した。ここに硫酸549.3 gを滴下して加えたのち23～25℃に昇温し、中間体IMDBT-1を65.8 g仕込み溶解させた。次いで、5～9℃に冷却し、70%硝酸を236.6 g滴下し2時間攪拌した。これを氷水2745 gにあけて反応を停止し、さらに攪拌した。得られた反応物を濾過し、水で洗浄後乾燥した。得られたドライケーキをエタノールでリパルプしIMDBT-2を69 g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-2を69.0 g、及び氷酢酸690.0 gを仕込んだ。これに濃塩酸439.5 gに SnCl_2 を320.1 g溶解したものを24～33℃で滴下し、室温で終夜攪拌した。得られた反応物を濾過し、氷酢酸/濃塩酸=1/1で洗浄した。次いで、10%水酸化ナトリウム水溶液600 gを加えて中和し、酢

酸エチルで反応物を抽出した。さらに水で洗浄後濃縮し、クロロホルムを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、IMDBT-3を48.0 g 得た。

【0088】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で98質量%硫酸182.8 g、及び NaNO_2 を18.28 g 仕込み2℃に冷却した。次いで、氷酢酸576 gに上記で調製した中間体IMDBT-3を48.0 g 溶解したものを滴下し、5～8℃で1時間40分攪拌した。続いて、5～-5℃に冷却し、エーテル500 mlを仕込んだ。-5℃で25分間攪拌したのち、得られた反応物を濾過し、エーテルで洗浄した。得られたウェットケーキを、48% HBr 水溶液1037 gと CuBr 51.84 gを室温で仕込んだ容器に加え、25～64℃で30分間攪拌した。これを64℃で2時間還流後濾過し、水で洗浄した。得られたウェットケーキを乾燥し、ヘキサンを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、IMDBT-4を41.8 g 得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-4を10.53 g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.21 g、トリフェニルホスフィン0.21 g、ヨウ化銅0.11 g及びトリエチルアミン40.5 gを仕込み76℃に昇温した。次いで、2-メチル-3-ブチン-2-オール5.05 gを酢酸エチル2.5 gに溶解した溶液を滴下し、2時間攪拌した。得られた反応物を濾過し、酢酸エチルで洗浄して濾液を濃縮した。得られた濃縮物を、ヘキサン/酢酸エチル=5/1にトリエチルアミン0.1質量%加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、IMDBT-5を9.75 g 得た。

【0089】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-5を9.75 g、トルエン48.8 g及び KOH 0.4 gを仕込み、95℃に昇温して3時間半攪拌した。反応終了後、得られた反応物を濃縮し、ヘキサンにトリエチルアミン0.1質量%加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより分離を行い、目的とする化合物IMDBT-6を6.60 g

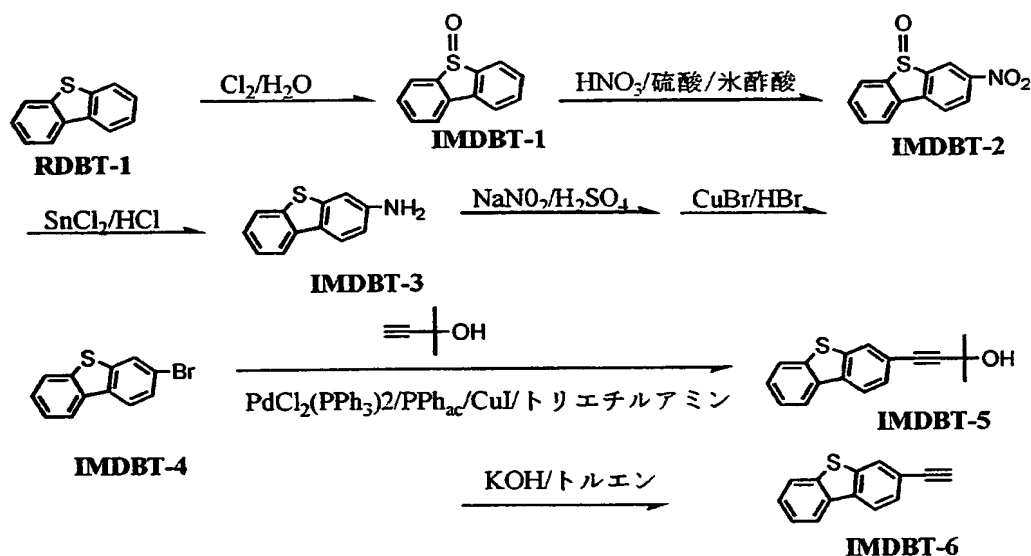
得た。

得られたIMDBT-6の ^1H -NMRスペクトルの測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

^1H -NMR(CDCl_3 , δ): 3.15(s, 1H,), 7.43-7.46(m, 2H), 7.53-7.56(m, 1H), 7.81-7.84(m, 1H), 7.97-8.11(m, 3H)

【0090】

【化72】



【0091】

製造例2

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例1で調製したIMDBT-4を18.95g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.387g、トリフェニルホスフィン0.38g、ヨウ化銅(I)0.19g及びトリエチルアミン72.9gを仕込み、76℃に昇温した。次いで、酢酸エチル9.1gにIM-2を17.41g溶解した溶液を滴下し、76~80℃で5時間攪拌した。室温に戻し、得られた反応物を濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾液を濃縮後、得られた固体にメタノール129.6g、p-トルエンスルホン酸0.32g及びTHF129.6gを仕込み、23~40℃で2.5時間攪拌し

た。反応終了後、トリエチルアミン 2 g を加えて中和し濃縮した。これをヘキサン/酢酸エチル = 10/1 にトリエチルアミン 0.1 質量% 加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにて分離を行い、中間体 IMDBT-7 を 14.1 g 得た。

得られた 14.1 g の中間体 IMDBT-7 を窒素雰囲気下、攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に仕込み、トルエン 70.5 g、ピリジン 28.1 g、及び 4-ピロリジノピリジン 0.28 g を加え、 -2°C に冷却した。同温度で攪拌しながら、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 18.17 g を滴下し、 $0\sim 2^{\circ}\text{C}$ で 1.5 時間攪拌した。反応終了後、水を加え酢酸エチルで抽出した。続いて、有機層を濃縮後、ヘキサン/クロロホルム = 20/1 を移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、中間体 IMDBT-8 を 18.64 g 得た。

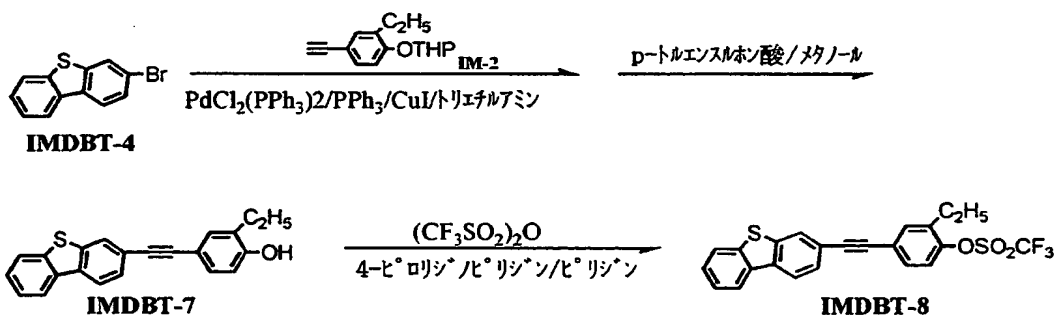
【0092】

得られた中間体 IMDBT-8 の ^1H -NMR スペクトルの測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl_3 , δ): 1.29 (t, 3H, $J=7.5\text{ Hz}$), 2.75 (q, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.20-7.26 (m, 1H), 7.40-7.60 (m, 5H), 7.81-7.89 (m, 1H), 8.01-8.18 (m, 3H)

【0093】

【化 73】



【0094】

実施例 1

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例2で調製したIMDBT-8を5.53g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.11g、トリエチルアミン3.64g及びDMF33.2gを仕込み、65℃に昇温した。次いで、DMF6.8gに製造例1で調製したIMDBT-6を4.50g溶解した溶液を滴下し、63～68℃で7時間攪拌した。室温に戻し、得られた反応物を濾過し、酢酸エチルで洗浄した。なお、ここで得られた濾上物ウェットケーキ1を保存した。続いて、濾液を水洗し、濃縮後、得られた固体をクロロホルムにトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにて分離した。さらに酢酸エチルによりリパルプを行い、上記濾上物に保存しておいたウェットケーキ1を合わせ、ヘキサン/クロロホルム=5/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行った。クロロホルムで再結晶を行い、目的とする化合物DBT1116を2.86g得た。

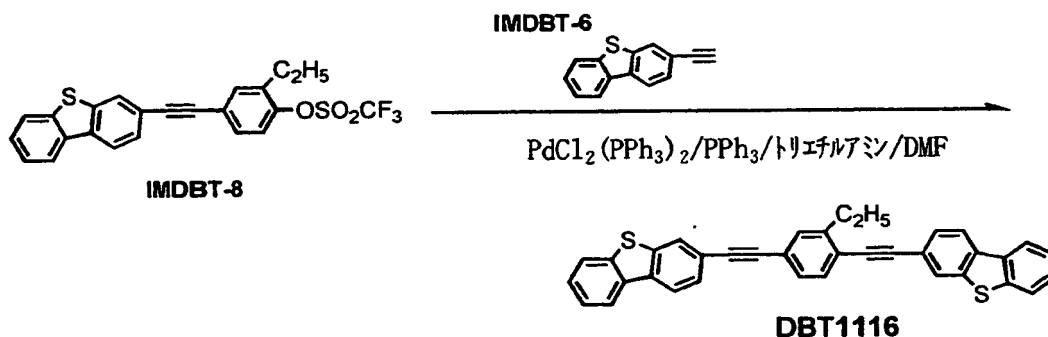
【0095】

得られた化合物DBT1116の ^1H -NMRスペクトルの測定結果、並びにこの実施例の反応式を以下に示す。

^1H -NMR(CDCl_3 , δ): 1.38(t, 3H, $J=7.5\text{ Hz}$), 2.95(q, 2H), 7.83–7.90(m, 2H), 8.02–8.08(m, 2H), 8.11–8.20(m, 4H)

【0096】

【化74】



【0097】

得られたDBT1116について、以下に示すパーツに分離し、分子軌道法によりHOMOのエネルギー差 ΔE 及び分極率異方性 $\Delta \alpha$ を計算したところ、下記のような値であった。

$$\Delta E = E_{\text{DBT1116-1}} - E_{\text{DBT1116-2}} = 0.77 (\text{eV})$$

$$\Delta \alpha = 753 (\text{原子単位})$$

【化 7 5】



【0 0 9 8】

上記化合物DBT1116の相系列を偏光顕微鏡観察により評価したところ、227℃未満で結晶相を示し、227℃からネマティック相を示した。さらに300℃まで昇温したところ、ネマティック相であった。従って、この化合物は、液晶性化合物であることが判った。さらに、この化合物をネマティック相及び液相で目視観察したところ、無色透明であった。

また、化合物DBT1116をネマティック組成物 MJ931381(メルクジャパン社製)に5質量%添加して測定した屈折率異方性 Δn から濃度比で外挿した Δn を求めたところ、0.63と極めて大きいものであった。なお、 Δn はアッペ屈折計で測定し、測定温度は20℃、測定波長は589nmで行った。

【0 0 9 9】

実施例 2

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例2で調製したIMDBT-8を5.53g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.17g、トリエチルアミン3.64g及びDMF33.2gを仕込み、65℃に昇温した。DMF4.3gにIM-1を3.84g溶解した溶液を滴下し、64～68℃で10時間攪拌した。室温に戻し、得られた反応物を濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾上物を濃縮後、得られた固体を、クロロホルムにトリエチルア

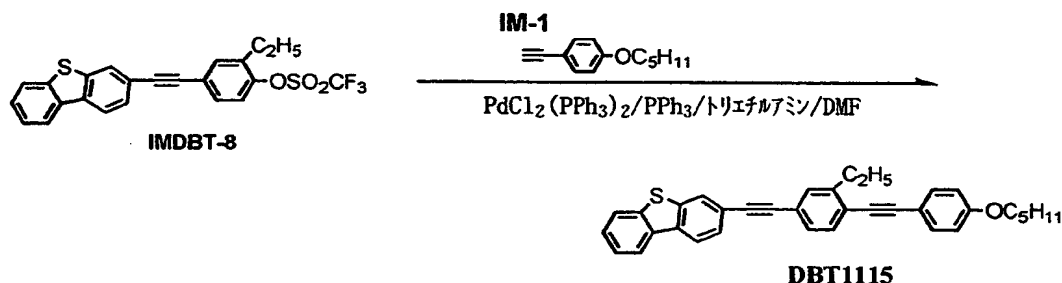
ミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにて分離した。さらに酢酸エチルによりリパルプを行い、ヘキサン/クロロホルム=10/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、目的とする化合物DBT1115を4.18g得た。

【0100】

得られた化合物DBT1115の¹H-NMRスペクトルの測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

¹H-NMR(CDC1₃, δ): 0.94(t, 3H, J=7.5Hz), 1.33(t, 3H, J=7.5Hz), 1.38-1.49(m, 4H), 1.75-1.85(m, 2H), 2.90(q, 2H, J=7.5Hz), 3.97(t, 2H, J=7.5Hz), 6.86-6.90(m, 2H), 7.37-7.63(m, 8H), 7.85-8.37(m, 4H)

【化76】



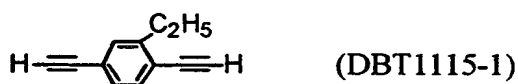
【0101】

得られたDBT1115について、以下に示すようなパーツに分離し、分子軌道法によりHOMOのエネルギー差 ΔE 及び分極率異方性 $\Delta \alpha$ を計算したところ、下記のような値であった。

$$\Delta E = E_{\text{DBT1115-1}} - (E_{\text{DBT1115-2}} + E_{\text{DBT1115-3}}) / 2 = 0.39(\text{eV})$$

$$\Delta \alpha = 652(\text{原子単位})$$

【化 77】



【0102】

上記化合物DBT1115の相系列を偏光顕微鏡観察により評価したところ、134℃未満で結晶相を示し、134～253℃の範囲でネマティック相を示し、253℃を超えると等方相を示した。従って、この化合物は、液晶性化合物であることがわかる。さらに、この化合物をネマティック相及び液相で目視観察したところ、無色透明であった。

また、化合物DBT1115を、ネマティック組成物 MJ931381(メルクジャパン社製)に10質量%添加して測定した屈折率異方性 Δn から濃度比で外挿した Δn を求めたところ、0.53と極めて大きいものであった。なお、 Δn はアッペ屈折計で測定し、測定温度は20℃、測定波長は589nmで行った。

【0103】

製造例 3

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例1で調製した原料IMDBT-4を44.1g、及び四塩化炭素44.1gを仕込み-5℃に冷却した。次いで、塩素ガスを攪拌しながら-7℃～-12℃で5時間バブリングした。その後反応マスを氷水1000gにあげ、5℃以下で40分間攪拌した。得られた反応物を濾過し、四塩化炭素で洗浄して、得られた結晶を乾燥し、IMDBT-9を27.91g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で氷酢酸69.8g及び上記で調製したIMDBT-9を27.9g仕込み、10℃に冷却した。続いて、濃硫酸239.8gを滴下して加えた後、-2℃に冷却し、70%硝酸を-2

～8℃で72.0g滴下し、5℃以下で2時間攪拌した。これを氷水1200gにあけて反応を停止し、さらに攪拌した。得られた反応物を濾過し、水で洗浄後乾燥した。得られたドライケーキをエタノールで洗浄し、IMDBT-10を31.9g得た。

【0104】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-10を26.98g、及び氷酢酸269.8gを仕込んだ。次いで、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 112.7gを濃塩酸158gに溶解した溶液を14～18℃で1時間かけて滴下し、室温で終夜攪拌した。得られた反応物を濾過し、氷酢酸／濃塩酸＝1／1で洗浄した。これに7質量％水酸化ナトリウム水溶液1100gを加えて中和し、酢酸エチルで反応物を抽出した。さらに水で洗浄後濃縮し、ヘキサン／クロロホルム＝1／1にトリエチルアミン0.1質量％を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-11を17.31g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で濃硫酸209.3g、及び NaNO_2 8.93gを仕込み、2℃に冷却した。次いで、上記で調製した中間体IMDBT-11を24.0g加え、2～4℃で3時間攪拌した。続いて、水99.8gと共に80℃に昇温した65質量％硫酸348.7g中に併注し、80～85℃で5時間攪拌した。室温まで冷却し、得られた反応物を濾過後、酢酸エチル300mlで6回抽出し、減圧濃縮した。得られた残渣を、クロロホルムを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-12を7.11g得た。得られたIMDBT-12の ^1H -NMRスペクトルの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR(CDCl_3 , δ): 4.98(s, 1H)、6.95–7.00(m, 1H)、7.25–7.27(m, 1H)、7.50–7.54(m, 1H)、7.84–7.88(m, 1H)、7.91–7.93(m, 1H)、7.93–7.97(m, 1H)

【0105】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した

中間体IMDBT-12を3.16 g、炭酸カリウム3.91 g、1-ヨードペンタン5.60 g、及びメチルエチルケトン16.8 gを仕込み、80~85℃に昇温した。同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却し、濾過により無機塩を濾別した。酢酸エチル100 mlで洗浄し、濾洗液を減圧下濃縮した。得られた残渣を、ヘキサンを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-13を3.31 g得た。得られたIMDBT-13の ^1H -NMRスペクトルの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR(CDC1₃, δ): 0.95(t, 3H, $J=6\text{ Hz}$), 1.39-1.51(m, 4H), 1.84(tt, 2H, $J=6\text{ Hz}$, 6 Hz), 4.05(t, 2H, $J=6\text{ Hz}$), 7.03-7.06(m, 1H), 7.26-7.29(m, 2H), 7.50-7.53(m, 1H), 7.85-7.98(m, 3H)

【0106】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-13を3.30 g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.03 g、トリフェニルホスフィン0.06 g、ヨウ化銅0.03 g、及びトリエチルアミン18.9 mlを仕込み60℃に昇温した。これにIM-2 3.30 gのトリエチルアミン2 g溶液を60~65℃で1時間かけて滴下し、70℃で7時間攪拌した。室温まで冷却し、濾過により無機塩を濾別した。酢酸エチル100 mlで洗浄し、濾液を減圧した濃縮した。得られた残渣にメタノール20 ml、p-トルエンスルホン酸0.10 gを加え、室温で4時間攪拌した。トリエチルアミン1.3 mlを加え、中和・反応停止した後、反応液を濃縮し、得られた残渣をヘキサン/酢酸エチル=10/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-14を4.30 g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-14を3.92 g、4-ピロリジノピリジン0.4 g、ピリジン15.1 ml及びジクロロメタン37.8 mlを仕込み氷冷した。次いで、1~3℃でトリフルオロメタンスルホン酸無水物3.5 gのジクロロメタン10 ml溶液を1時間かけて滴下した後、同温度で4時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル

200 ml、水50 mlを加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサン／酢酸エチル＝10／1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とするIMDBT-15を4.10 g得た。

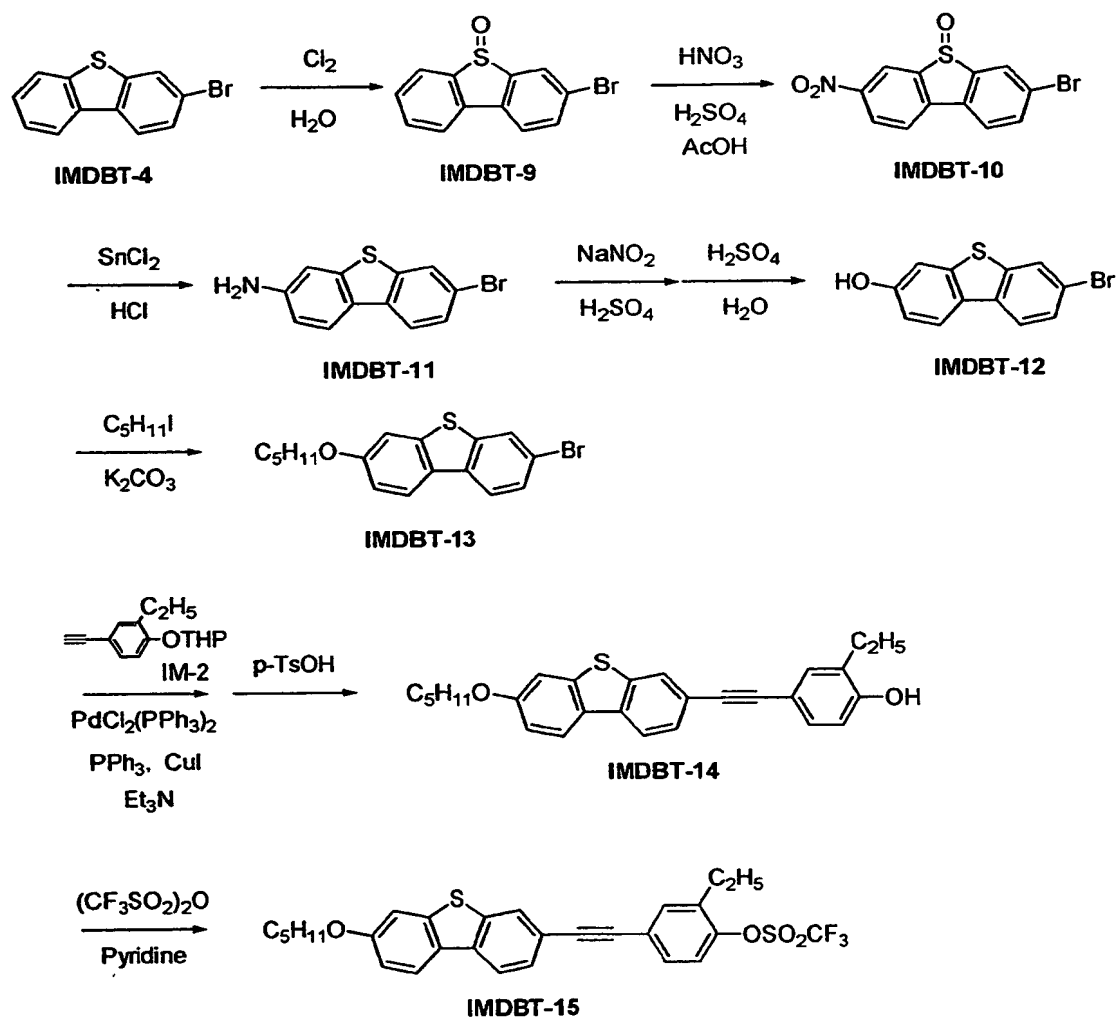
【0107】

得られたIMDBT-15の ^1H -NMRスペクトルの測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

^1H -NMR(CDCl_3 , δ): 0.95(t, 3H, $J=6\text{ Hz}$), 1.30(t, 3H, $J=6\text{ Hz}$), 1.40-1.54(m, 4H), 1.85(tt, 2H, $J=6\text{ Hz}$, 6 Hz), 2.76(q, 2H, $J=6\text{ Hz}$), 4.06(t, 2H, $J=6\text{ Hz}$), 7.05-7.08(m, 1H), 7.23-7.32(m, 2H), 7.43-7.58(m, 3H), 7.97-8.02(m, 3H)

【0108】

【化 78】



【0109】

製造例 4

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例 3 で調製した中間体 IMDBT-12 を 5.2 g、p-トルエンスルホン酸 0.007 g、及びクロロホルム 150 ml を仕込み氷冷した。続いて、ジヒドロピラン 4.8 g を 1℃ で滴下し、同温度で 6 時間攪拌した。トリエチルアミン 3 ml を加え、中和・反応停止した後、反応液を濃縮し、得られた残渣をヘキサン/酢酸エチル = 13/1 にトリエチルアミン 0.1 質量% を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-16 を 6.42 g 得た。

【0110】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で1-ヘキシン3.5 ml、テトラヒドロフラン5 mlを仕込み、この中に1 Mカテコールボラン/テトラヒドロフラン溶液36 mlを加えた。68℃に昇温し、同温度で8時間攪拌した。反応後、窒素雰囲気下で濃縮し、IMDBT-17を単離することなく次工程に使用した。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製したIMDBT-17を含む濃縮残渣、上記で調製した中間体IMDBT-16を5.0 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.6 g、トルエン26 ml及びエタノール40 mlを仕込んだ。この中に室温で2 M炭酸ナトリウム水溶液11 mlを20分間かけて滴下し、73℃に昇温・還流した。同温度で4時間還流攪拌した後、室温まで冷却し、酢酸エチル及び水を加えて抽出し、有機層を4回水洗した。有機層を減圧濃縮し、IMDBT-18を単離することなく次工程に使用した。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製したIMDBT-18を含む濃縮残渣、メタノール41 ml、及びp-トルエンスルホン酸0.5 gを仕込み、室温で3時間攪拌した。次いで、トリエチルアミン2 mlを加え、中和・反応停止した後、反応液を濃縮し、得られた残渣をヘキサン/酢酸エチル=8/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-19を3.5 g得た。

【0111】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-19を3.8 g、4-ピロリジノピリジン0.6 g、ピリジン22 ml及びジクロロメタン54 mlを仕込み氷冷した。次いで、1~3℃でトリフルオロメタンスルホン酸無水物2.6 mlのジクロロメタン8 ml溶液を1時間かけて滴下した後、同温度で4時間攪拌した。反応終了後、ジクロロメタン80 ml及び水50 mlを加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサン/酢酸エチル=5/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-20を4.4 g得た。得られたIMDBT-20の¹H-NMRスペクトルの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.95(t, 3H, $J=6\text{ Hz}$), 1.36-1.52(m, 4H, $J=6\text{ Hz}$), 2.29(dt, 2H, $J_d=6\text{ Hz}$, $J_t=6\text{ Hz}$), 6.35(dt, 1H, $J_d=15\text{ Hz}$, $J_t=6\text{ Hz}$), 6.50(d, 1H, $J=15\text{ Hz}$), 7.31-7.35(m, 1H), 7.47-7.50(m, 1H), 7.72-7.78(m, 2H), 8.00-8.11(m, 2H)

【0112】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-20を3.0g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.2g、トリエチルアミン1.5ml及びジメチルホルムアミド29mlを仕込み、45℃に昇温した。続いて、トリメチルシリルアセチレン2mlを滴下し、同温度で4時間攪拌した。室温まで冷却後、ジエチルエーテル50ml、水20mlを加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサン/酢酸エチル=20/1にトリエチルアミン0.1質量%加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、IMDBT-21を2.60g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-21を2.60g、炭酸カリウム0.3g、メタノール70ml及びテトラヒドロフラン35mlを仕込み、室温で2時間攪拌した。次いで、酢酸エチルを加え、濾過により無機物を除去し、更に酢酸エチルで洗浄した。濾洗液を減圧濃縮後、ヘキサン/酢酸エチル=20/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とするIMDBT-22を1.57g得た。

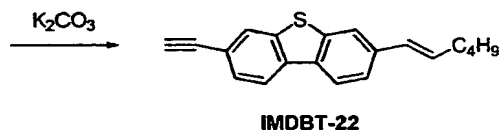
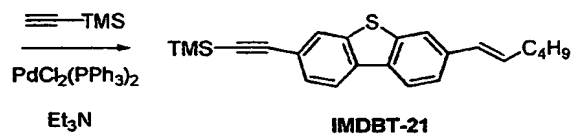
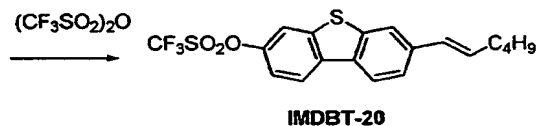
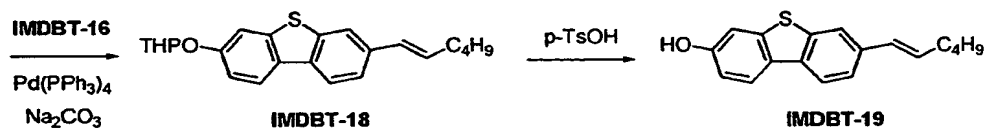
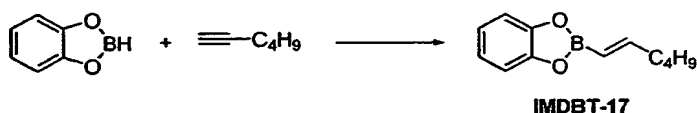
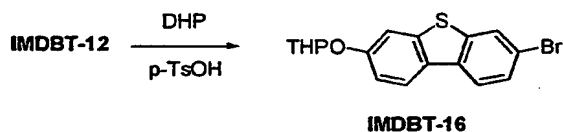
得られたIMDBT-22の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 0.94(t, 3H, $J=6\text{ Hz}$), 1.35-1.53(m, 4H), 2.26(dt, 2H, $J_d=6\text{ Hz}$, $J_t=6\text{ Hz}$), 3.17(s, 1H), 6.34(dt, 1H, $J_d=15\text{ Hz}$, $J_t=6\text{ Hz}$), 6.49(d, 1H, $J=15\text{ Hz}$), 7.43-7.46(m, 1H), 7.51-7.55(m, 1H), 7.76-7.77(m, 1H), 7.94-8.11(m,

3 H)

【0 1 1 3】

【化 7 9】



【0 1 1 4】

实施例 3

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例3で調製したIMDBT-15を1.90g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.07g、トリエチルアミン0.7ml及びジメチルホルムアミド14mlを仕込み、60℃に昇温した。次いで、同温度で、ジメチルホルムアミド4mlに製造例4で調製したIMDBT-22を1.60g溶解した溶液を8時間かけて滴下し、60℃で2時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテル20ml及び水10ml

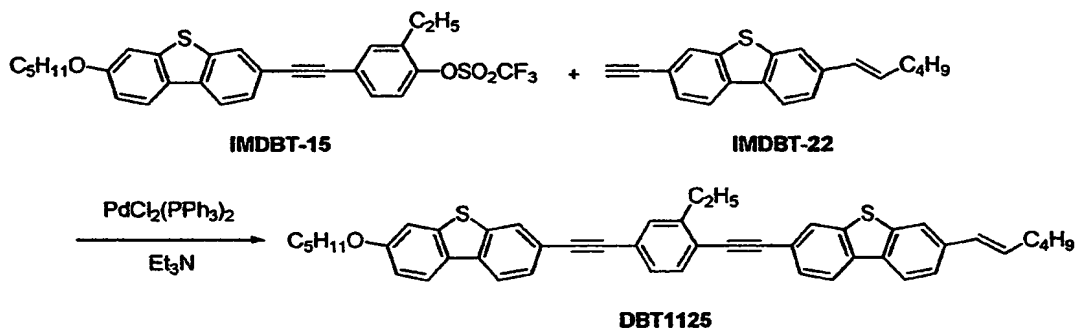
1を加え有機層へ抽出した。有機層を10mlの水で2回洗浄後、濃縮し、得られた残渣をヘキサン/クロロホルム=10/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とする化合物DBT1125を120mg得た。

得られたDBT1125の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 0.95(t, 3H, $J=6\text{Hz}$), 0.96(t, 3H, $J=6\text{Hz}$), 1.34-1.48(m, 11H), 1.85(tt, 2H, $J=6\text{Hz}, 6\text{Hz}$), 2.26(dt, 2H, $J_d=6\text{Hz}, J_t=6\text{Hz}$), 2.93(q, 2H, $J=6\text{Hz}$), 4.06(t, 2H, $J=6\text{Hz}$), 6.34(dt, 1H, $J_d=15\text{Hz}, J_t=6\text{Hz}$), 6.51(d, 1H, $J=15\text{Hz}$), 7.05-7.09(m, 1H), 7.31-7.61(m, 7H), 7.79-7.80(m, 1H), 7.98-8.09(m, 6H)

【0115】

【化80】



【0116】

上記化合物DBT1125の相系列を実施例1と同様に評価したところ、226℃未満で結晶相を示し、226℃から液晶相を示した。さらに300℃まで昇温したところ、相変化は観察されなかった。従って、この化合物は、液晶性化合物であることがわかる。

また、化合物DBT1125をネマティック組成物MJ931381(メルクジャパン社製)に5質量%添加して測定した屈折率異方性 Δn から濃度比で外挿した Δn を求めた

ところ、0.63と極めて大きいものであった。なお、 Δn はアッペ屈折計で測定し、測定温度は20℃、測定波長は589nmで行った。

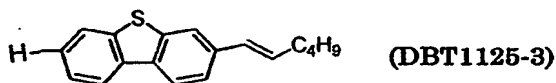
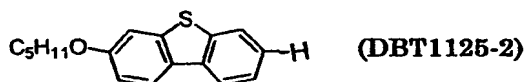
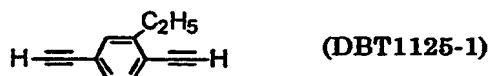
【0117】

DBT1125について、以下に示すようなパーツに分離し、分子軌道法によりHOMOのエネルギー差 ΔE 及び分極率異方性 $\Delta\alpha$ を計算したところ、下記のような値であった。

$$\Delta E = E_{\text{DBT1125-1}} - (E_{\text{DBT1125-2}} + E_{\text{DBT1125-2}}) / 2 = 0.78 (\text{eV})$$

$$\Delta\alpha = 950 (\text{A. U.})$$

【化81】



【0118】

実施例4

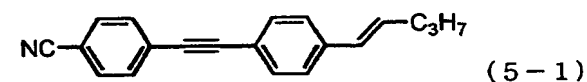
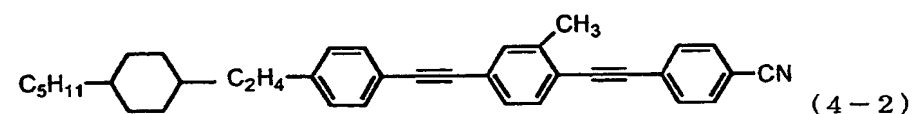
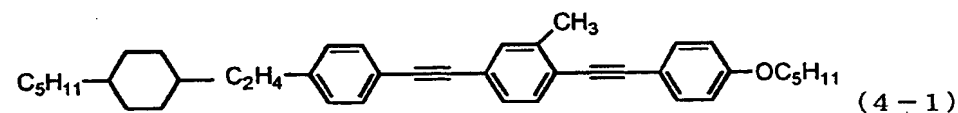
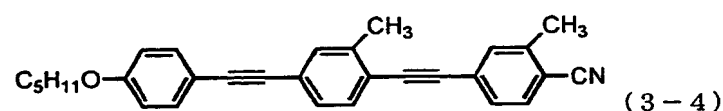
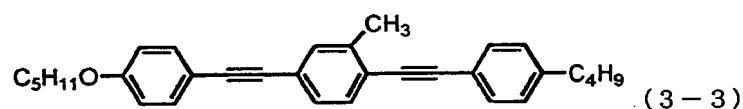
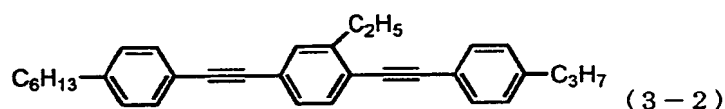
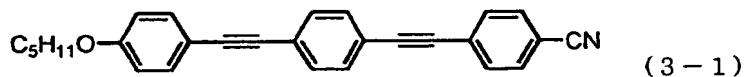
実施例1及び2で調製した、式(1)又は(2)で示される化合物としてのDBT1115及びDBT1116を各々6.9質量%及び2.6質量%と、式(3)で表される化合物としての以下に示す式(3-1)、(3-2)、(3-3)及び(3-4)の化合物を各々4.3質量%、30質量%、21.4質量%及び7.1質量%と、式(4)で表される化合物としての以下に示す式(4-1)及び(4-2)の化合物を各々8.2質量%及び5.8質量%と、式(5)で表される化合物としての以下に示す式(5-1)の化合物13.7質量%とを混合し、液晶組成物M-1を調製した。

M-1の相系列を実施例1と同様に測定したところ、7~195℃の範囲でネマティック相を示すことが判った。また、M-1を、頂角が約1.6度の、平行配向処理を施したガラス製セルに注入し、Handbook of liquid crystals vol2A

129頁(D. Demusら編集、WILEY-VCH Verlag GmbH)記載のHollow prism法で、ヘリウムネオンレーザーを光源として屈折率異方性を測定したとこと、0.43(20℃、632.8nm)と極めて大きな値を示した。

【0119】

【化82】



【0120】

【発明の効果】

本発明の骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物は、分極率異方性が大きく、紫外吸収波長が短く、この化合物を用いた液晶組成物は、屈折率異方性が大きく、安定で、他液晶に混合し易く、例えば、STN(超ねじれネマティック)型液晶素子やPDL C(ポリマー分散型液晶)型液晶素子に代表される液晶素子を

構成する材料として特に有用である。

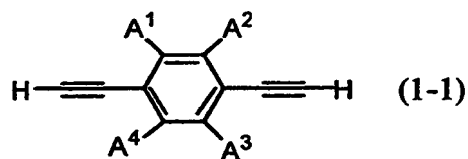
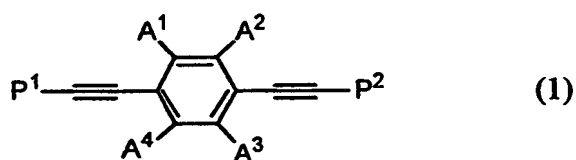
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大きい屈折率異方性を有し、他の液晶と混合し易く、光安定性が有利で、紫外域の吸収波長が実用上問題ない程度に短い、新規な化合物、液晶組成物及び、光シャッターや表示素子等に使用できる液晶素子を提供すること。

【解決手段】 式(1)の化合物で、分子軌道法計算による、式(1-1)～(1-3)の式(1)における各部分のHOMOエネルギー差 ΔE が0.3電子ボルト以上であり、かつ同様に算出した式(1)の分子の分極率異方性 $\Delta\alpha$ が500(原子単位)以上である骨格にフェニルアセチレン構造を有する化合物。

【化1】



($A^1 \sim A^4$: 独立にH、F、Fで置換されていてもよいC1～10のアルキル基又はアルコキシ基、 P^1 、 P^2 : HOMOエネルギーと分極率の条件を満たす構造。)

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成13年 4月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2001- 33782

【補正をする者】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081514

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 一

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 特許願

 【補正対象項目名】 その他

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】

 【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発（超先端電子技術開発促進事業新機能電子材料設計・制御・分析等技術）」再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

 【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-033782
受付番号	50100552969
書類名	手続補正書
担当官	野口 耕作 1610
作成日	平成 13 年 4 月 23 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100081514

【住所又は居所】

東京都千代田区麴町 5 丁目 7 番地 秀和紀尾井町

TBRビル 酒井・蔵合国際特許事務所

【氏名又は名称】

酒井 一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社